

Untersuchungen zur Synthese Silikat basierter Polymerkomposite

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Oliver Pankow

aus Soltau

genehmigt von der

Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung

3. Juni 2005

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Frau Prof. Schmidt am Institut für Technische Chemie der Technischen Universität Clausthal in der Zeit vom Juni 2001 bis April 2005 angefertigt.

Vorsitzender der Promotionskommission:

Herr Prof. Dr. Schade

Hauptberichterstatte:

Frau Prof. Dr. Schmidt

Berichterstatte:

Herr Prof. Dr. Brockner

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei Frau Prof. Dr. G. Schmidt für das interessante, interdisziplinäre Thema meiner Arbeit sowie die wissenschaftliche Betreuung und die konstruktiven Diskussionen bedanken.

Herrn Prof. Dr. Brockner danke ich für die Übernahme des Koreferates und das Interesse an meiner Arbeit.

Bei den Mitarbeitern des Instituts bedanke ich mich für die entspannte und freundliche Arbeitsatmosphäre, die immer viel Raum für fachliche und persönliche Gespräche ließ. Besonderer Dank gilt Frau Köcher für die TGA- und DSC-Messungen, Frau Holly für die durchgeführten Messungen am Rheometer, Herrn Bischof für die Elementaranalysen, Herrn Mootz für die technische Unterstützung und die vielen Spezialanfertigungen an Geräten und Werkzeugen, Herrn Dr. Blaschkowski für die durchgeführten XRD-Messungen sowie die Hilfe bei der Interpretation der Diffraktogramme, Herrn Dipl.-Chem. Töpfer für die Messungen am CLSM und Frau Dipl.-Chem. Flakus und Frau Dipl.-Chem. Dempwolf für das Korrekturlesen des Manuskripts.

Weiterhin möchte ich mich bei den Studenten bedanken, die unter meiner Anleitung Studienarbeiten zu Teilen dieser Arbeit durchgeführt haben und auf diesem Weg einen Beitrag zu diesem Thema geleistet haben, insbesondere Frau Dipl.-Chem. Nutz, Frau Dipl.-Chem. Ohne-sorge, Frau cand. Chem. Reuber, Frau cand. Chem. Merz, Frau Dipl.-Chem. Woecht und Frau Dipl.-Chem. von der Ehe.

Bei meinen Eltern und Karen möchte ich mich für die Unterstützung während meines gesamten Studiums und dafür, daß sie nie an mir gezweifelt haben, bedanken.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	xi
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	3
2.1 Das Sol–Gel-Verfahren	3
2.1.1 Herstellung org./anorg. Hybridmaterialien nach dem Sol–Gel-Verfahren .	8
2.2 Organisch/anorganische Polymerkomposite	9
2.2.1 Einteilung der Polymerkomposite	9
2.2.2 Struktur und Synthese der Polymerkomposite	12
2.2.3 Alkoxysilane in der Synthese kovalenter Polymerkomposite	14
2.2.4 Schichtsilikat basierte Polymerkomposite	16
2.3 Rheologie	23
3 Experimenteller Teil	31
3.1 Eingesetzte Chemikalien	31
3.2 Synthese und Modifikation von Silikaten	33
3.2.1 Modifikation von Montmorillonit mit APTMS	33
3.2.2 Synthese org./anorg. Hybridmaterialien	34
3.3 Synthese von Polymerkompositen	35
3.3.1 Modifikation von MSA-Copolymeren mit APTMS	35
3.3.2 Synthese der S/MSA/APTMS/TEOS-Komposite	36
3.3.3 Synthese der S/HEMA/TEOS-Komposite	37
3.3.4 Polymerkomposite auf MMT-Basis	37
3.3.5 Polymerkomposite auf der Basis von Mg/APTMS-Hybriden	37

3.3.6	Polymerkomposite auf der Basis von MPTMS-Hybriden	38
3.3.7	<i>In situ</i> -Synthese von Polymerkompositen	38
3.4	Charakterisierung der Produkte	40
3.5	Bestimmung des Umsatzes an Doppelbindungen	42
3.6	Bestimmung der Polymergehalte	42
4	Ergebnisse und Diskussion	45
4.1	Polymerkomposite auf der Basis amorpher Silikate	46
4.1.1	S/MSA-TEOS-Polymerkomposite	46
4.1.2	S/HEMA-TEOS-Polymerkomposite	53
4.2	Herstellung funkt. Silikate a. Precursor f. Polymerkomposite	57
4.2.1	Modifikation von Montmorillonit mit APTMS	58
4.2.2	Synthese von APTMS funktionalisierten Phyllosilikaten	63
4.2.3	Synthese von MPTMS funktionalisierten Phyllosilikaten	69
4.2.4	Zusammenfassung	80
4.3	Polymerkomposite auf der Basis APTMS funktionalisierter Phyllosilikate	82
4.3.1	Polymeranaloge Umsetzungen an funktionalisiertem MMT	82
4.3.2	Polymerkomposite mit Mg/APTMS Hybridmaterialien	86
4.4	Polymerkomposite auf der Basis MPTMS funktionalisierter Phyllosilikate	89
4.4.1	Polymerkomposite mit Mg/MPTMS Hybridmaterialien	90
4.4.2	Polymerkomposite mit Ni/MPTMS Hybridmaterialien	105
4.4.3	Zusammenfassung	112
4.5	<i>In situ</i> -Synthesen von Mg/Si-Polymerkompositen	117
4.5.1	Polymerisation in Emulsion	117
4.5.2	Polymerisation in Lösung	137
4.5.3	Zusammenfassung	145
5	Zusammenfassung	151
Anhang		155
A.1	Herstellung organisch funktionalisierter Silikate	155

A.1.1	Nachweis der funktionellen Gruppen	157
A.2	Herstellung der Polymerkomposite	158
A.2.1	<i>In situ</i> -Synthesen	159
A.3	Synthesen der Vergleichspolymere	162
Bibliographie		165

Abkürzungsverzeichnis

Geräte/Meßverfahren

CLSM	Konfokale Lasermikroskopie <i>Confocal Laser Scanning Microscope</i>
DSC	Differentialkalorimetrie
IR	FT-IR-Spektroskopie
PA	Photoakustik-Meßmodus bei der FT-IR-Spektrometrie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
XRD	Röntgendiffraktometrie

Verwendete Chemikalien

APTMS	3-(Aminopropyl)trimethoxysilan
BuA	Butylacrylat
BuMA	Butylmethacrylat
EPR	Ethylen/Propylen Rubber
GPTMS	3-(Glycidyloxypropyl)trimethoxysilan
HEA	2-Hydroxyethyl-acrylat
HEMA	2-Hydroxyethyl-methacrylat
KPS	Kaliumperoxodisulfat
MMT	Montmorillonit
MPTMS	3-(Methacryloxypropyl)trimethoxysilan
MSA	Maleinsäureanhydrid
MASPE	Methacrylsäure-(3-sulfopropyl)ester
P(BuA)	Poly(butylacrylat)
P(BuMA)	Poly(butylmethacrylat)

S	Styrol
SDS	Natrium-Dodecylsulfat
St	Styrol
TEOS	Tetraethylorthosilikat
THF	Tetrahydrofuran
VTMS	Vinyltrimethoxysilan

Größen und Symbole

G	Schubmodul
G^*	Komplexer Schubmodul
G'	Speichermodul
G''	Verlustmodul
J	Kriechnachgiebigkeit, Kriechkomplianz
J^*	Komplexe Nachgiebigkeit
J'	Speichernachgiebigkeit
J''	Verlustnachgiebigkeit
J_e	Gleichgewichtsnachgiebigkeit
J_e^0	Grenznachgiebigkeit im Fließgleichgewicht
J_{eN}^0	Nachgiebigkeit in Verbindung mit einem Verschlaufungsnetzwerk
MI	Melt flow index
n	Stoffmenge
t	Zeit
δ	Verlustwinkel
$\tan \delta$	Verlustfaktor
T_G	Glasübergangstemperatur
γ	Scherung
$\dot{\gamma}$	Scherrate
γ_0	Amplitude der Scherung
η	Viskosität
σ	Schubspannung
ω	Winkelgeschwindigkeit

Einheiten

Gew.-%	Gewichtsprozent
mol%	Molprozent

Kapitel 1

Einleitung

Polymere zählen zu den bedeutendsten Materialien unserer Zeit. Sie sind untrennbar mit dem technologischen Fortschritt der letzten Jahrzehnte verbunden. Viele Entwicklungen z. B. im Bereich der Informationstechnologien wurden erst durch den Einsatz von Polymeren ermöglicht. Ohne Polymere wäre z. B. die Produktion von Computer-Chips (IC-Chips) undenkbar. Auf der anderen Seite besteht ein ständig wachsender Bedarf an neuen Materialien mit verbesserten oder speziell angepaßten Eigenschaften. Polymere besitzen hier den Vorteil, daß sich ihre Eigenschaften stark variieren lassen. Zusätzlich zeichnen sie sich durch eine kostengünstige Produktion und unkomplizierte Verarbeitung aus. Aus diesen Gründen haben sie bereits klassische Werkstoffe wie Metall, Holz, Stein und Glas aus vielen Bereichen des Alltags verdrängt.

Die Eigenschaften von Polymeren, wie das thermische und mechanische Verhalten oder die Permeabilität, hängen maßgeblich von ihrer Struktur und der chemischen Beschaffenheit ab. Beide Faktoren lassen sich über die Wahl der Monomere und die Versuchsbedingungen steuern. Aus ökonomischen Gründen ist dabei nur eine begrenzte Zahl an Monomeren von Bedeutung, so daß die Entwicklung neuer Polymerwerkstoffe auf die Kombination von Monomeren (*Copolymerisation*) und die chemische Modifikation bestehender Polymere (*Polymeranaloge Umsetzungen*) begrenzt ist. Andere Möglichkeiten stellen das *Blenden* verschiedener Polymere oder das *Compoundieren* von Polymeren mit organischen oder anorganischen Füllstoffen dar.

Die auf diesen Wegen realisierbaren Eigenschaften von Polymerwerkstoffen genügen vielfach nicht mehr den heutigen Ansprüchen. Daher konzentriert sich die Forschung der letzten Jahre auf die Suche nach neuen Materialien. Einen vielversprechenden Ansatz stellen dabei die *org./anorg. Polymerkomposite* dar, in denen eine anorganische Komponente im Polymer fein dispergiert ist. Im Gegensatz zu den *Polymer-Compounds* liegen die anorganischen Domänen hier in einer Größenordnung vor, in der Wechselwirkungen zwischen den Phasen nicht mehr vernachlässigt werden können. Die daraus resultierenden synergetischen Effekte führen zu be-

sonderen Eigenschaften, die weder mit Polymer-Compounds noch mit einfachen Polymeren erreicht werden können. Große Bedeutung besitzen die Polymerkomposite z. B. im Bereich der Nanolithographie bei der Herstellung von IC-Chips, wo die Verwendung von Polymerkompositen Auflösungen im sub-100 nm-Bereich ermöglicht [1]. Andere Einsatzbereiche finden sich in der Medizin in Form von Zahn-/Knochenersatz, Implantaten oder künstlichen Gelenken [2–6], als Membranenmaterial in Brennstoffzellen [7–9], als Trägermaterial in der Chromatographie [10] oder Spezialbeschichtungen [11, 12].

Das Hauptproblem bei der Herstellung org./anorg. Polymerkomposite sind die häufig komplementären Polaritäten der beteiligten Komponenten, die ohne zusätzliche Additive zur Entmischung und damit zum Verlust der besonderen Materialeigenschaften führen.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Lösung dieses Entmischungsproblems durch die Einführung kovalenter Bindungen zwischen organischer und anorganischer Phase der Polymerkomposite. Zu diesem Zweck wird die Synthese von org./anorg. Polymerkompositen ausgehend von unterschiedlichen Polymer/Silikat-Systemen und entsprechenden Precursor-Verbindungen untersucht. Im Mittelpunkt steht dabei der Einfluß des Synthesewegs und der Reaktionsparameter auf die Strukturbildung und Eigenschaften der so erhaltenen Polymerkomposite.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

2.1 Das Sol–Gel-Verfahren

Das Sol–Gel-Verfahren zählt zu den wichtigsten Synthesemethoden der anorganischen Chemie und ist seit Jahren Bestandteil vieler industrieller Fertigungsverfahren. Zu den Vorteilen dieses Verfahrens zählen vor allem die milden Reaktionsbedingungen und die hohe Homogenität der auf diesem Weg erzeugten Produkte. Besondere Bedeutung besitzt das von STÖBER et al. entwickelte Verfahren zur Herstellung von Silicapartikeln definierter Größe [13]. Die nach dem *Stöber-Prozeß* hergestellten Partikel zeigen eine enge Größenverteilung. Der Partikeldurchmesser selbst kann über die Versuchsbedingungen kontrolliert werden und liegt in der Regel zwischen 50 nm und 2 µm. Aufgrund der sehr kleinen Partikeldurchmesser bei gleichzeitiger Homogenität stellt das Sol–Gel-Verfahren unter anderem eine wertvolle Methode bei der Herstellung von Pulvern dar, die für die Erzeugung von Keramiken benötigt werden [14]. Von Vorteil ist das Verfahren vor allem dann, wenn es gilt eine homogene Verteilung von Sinteradditiven wie Al₂O₃ oder MgO zu erhalten [15].

Besondere Bedeutung besitzt das Sol–Gel-Verfahren bei der Herstellung von org./anorg. Hybridmaterialien und den in Abschnitt 2.2 beschriebenen Polymerkompositen. Aufgrund der milden Reaktionsbedingungen ermöglicht es die Synthese anorganischer Verbindungen in Gegenwart von Polymeren, ohne diese zu zerstören.

Abbildung 2.1 zeigt eine schematische Darstellung des Verfahrens. Es läßt sich in zwei Abschnitte unterteilen, den eigentlichen *Sol–Gel-Prozeß* und die nachfolgende *Stabilisierung* des Gels. Jeder einzelne Verfahrensschritt beeinflusst dabei das entstehende Produkt. Der Einfluß der verschiedenen Prozeß-Parameter wird in den nachfolgenden Abschnitten diskutiert.

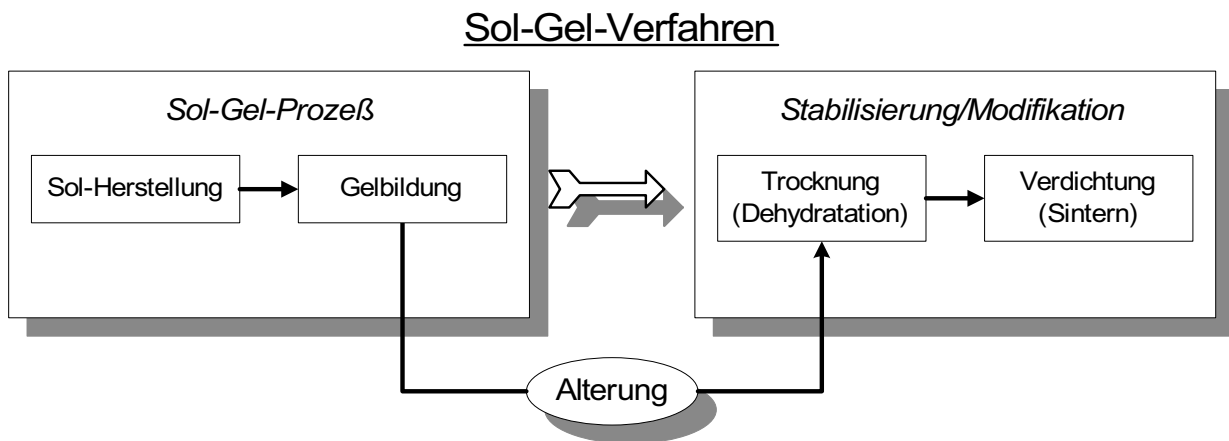


Abbildung 2.1: Verlaufsdiagramm des klassischen Sol–Gel-Verfahrens.

Der Sol–Gel-Prozeß

Ausgangspunkt des Verfahrens ist ein Sol. Sole sind kolloidale Dispersionen, in denen die Durchmesser der Partikel in einem Größenbereich zwischen 10 nm und 100 nm liegen [16]. Im klassischen Sol–Gel-Verfahren handelt es sich bei den dispergierten Partikeln um Metalloxide, häufig Silica. Die Partikel besitzen eine negative Oberflächenladung, die im umgebenden wässrigen Medium zur Ausbildung einer elektrolytischen Doppelschicht führt [17, 18]. Die gleichsinnige Ladung verursacht eine Abstoßung der Partikel, das *Stern-Potential*, wodurch das Sol stabilisiert wird. Durch Destabilisierung wird das Sol in ein Gel überführt. Hierfür existieren zwei Möglichkeiten. Wird der pH-Wert so geändert, daß der isoelektrische Punkt erreicht wird, bricht die elektrostatische Stabilisierung zusammen und die Partikel koagulieren. Die andere Möglichkeit besteht in der Überwindung des Stern-Potentials. Dieser Weg wird z. B. bei der *Tauchbeschichtung* genutzt [11, 15, 19]. Hierbei wird der Abstand der Sol-Partikel durch das Verdampfen des Lösungsmittels immer weiter reduziert, bis es zur Anziehung zwischen den Teilchen kommt. Auf diesem Weg lassen sich dünne Schichten auftragen, die sich durch eine hohe Festigkeit und Homogenität auszeichnen.

Ein großer Nachteil bei der Verwendung von Metalloxiden in kolloidalen Dispersionen ist der geringe Feststoffgehalt von etwa 10 Volumenprozent, der möglich ist. Sole mit höheren Feststoffgehalten können in der Regel nicht mehr über elektrostatische Wechselwirkungen stabilisiert werden, da die Teilchen im Schnitt so dicht beieinander liegen, daß das Stern-Potential überwun-

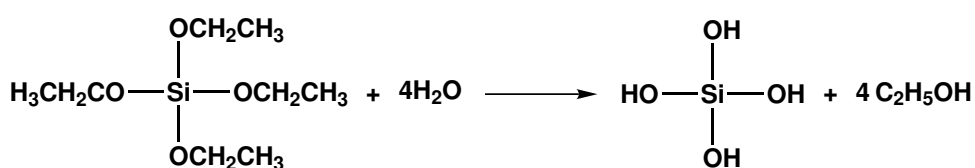


Abbildung 2.2: Hydrolyse von Tetraethylorthosilikat.

den wird. Dieses Problem kann auf unterschiedliche Weisen gelöst werden. Eine Möglichkeit ist die *elektrosterische Stabilisierung*. Hierbei wird die Oberfläche der Partikel mit ionischen Gruppen modifiziert, die nicht in der Lage sind, untereinander zu reagieren. Ein Beispiel hierfür ist die Oberflächenmodifikation von Silica-Partikeln mit 3-(Aminopropyl)trimethoxysilan. Aufgrund der Aminogruppen beruht die Stabilisierung des Sols ebenfalls auf elektrostatischen Wechselwirkungen, nur besteht jetzt nicht mehr die Möglichkeit der irreversiblen Vernetzung der Partikel.

Eine andere Möglichkeit der Stabilisierung besteht in der *Silanisierung* der Partikel. Hierbei kommen Alkyl- oder Alkoxysilane zum Einsatz. Durch die Funktionalisierung der Partikel mit organischen Gruppen werden die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen herabgesetzt und die elektrostatische Stabilisierung spielt nur noch eine untergeordnete Rolle. Auf diese Weise können stabile Sole mit dem 4-5-fachen Feststoffgehalt einfacher Silica-Sole hergestellt werden [15].

Für die Sol-Herstellung ist es nicht zwingend nötig, von kolloidalen Partikeln auszugehen. Die oben beschriebenen Probleme bezüglich des Feststoffgehalts und der Stabilisierung des Sols lassen sich mit einem *in situ*-Ansatz umgehen. Hierbei werden Metall-Alkoxide als Precursor verwendet, die aus homogener Lösung in ein Gel überführt werden. Der Übergang von der Lösung über das Sol zum Gel ist dabei fließend. Beispiele für häufig eingesetzte Alkoxide sind Tetramethyl- oder Tetraethylorthosilikat, die durch Hydrolyse in die entsprechenden Silanole überführt werden, Abbildung 2.2.

Die Hydrolyse der Alkoxysilane verläuft über eine nucleophile Substitution am Silicium und ist dementsprechend unter neutralen Bedingungen langsam. Unter alkalischen oder sauren Bedingungen wird die Reaktion dagegen aufgrund der Katalyse durch OH^- -Ionen bzw. Protonen beschleunigt [20]. Die alkalische Hydrolyse verläuft über den üblichen, fünfbindigen Übergangszustand wie er in Abbildung 2.3 dargestellt ist. Untersuchungen der Hydrolyse unter sauren Be-

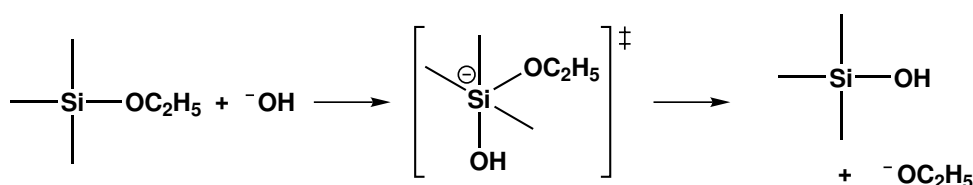


Abbildung 2.3: Alkalische Hydrolyse von Alkoxysilanen.

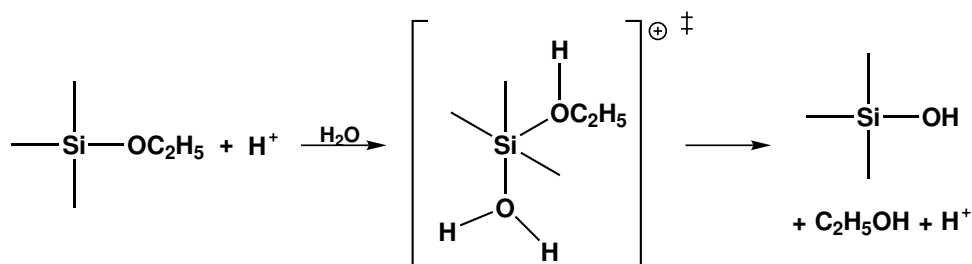


Abbildung 2.4: Saure Hydrolyse von Alkoxysilanen [21].

dingungen weisen ebenfalls auf einen Übergangszustand mit einem fünffach koordinierten Siliciumatom hin, Abbildung 2.4. Ein intermediäres Silicium-Kation scheint nicht zu entstehen [21].

Parallel zur Hydrolyse kommt es zur Kondensation der Silanolgruppen. Dabei entstehen zunächst, wie in Abbildung 2.5 dargestellt, kleinere SiO_2 -Cluster. Durch weitere Kondensation wachsen die Cluster zu kleinen Partikeln und aus der ursprünglichen Lösung wird ein Sol. Mit wachsender Partikelgröße kommt es zu immer stärkeren Wechselwirkungen zwischen den Partikeln. Bleibt das Sol ungestört, baut sich eine innere Struktur auf, die später im Gel fixiert wird.

Am *Gelpunkt* wird aus dem Sol ein Gel. An diesem Punkt bilden die Partikel des Sols ein unendliches, dreidimensionales Netzwerk, das vom Lösungsmittel durchströmt ist. Die Gelierung kann über rheologische Messungen verfolgt werden, da am Gelpunkt die Grenzviskosität unendlich wird. Der Verlauf der Gelbildung zeigt, daß diese in erster Linie von der Hydrolyse- und Kondensationsgeschwindigkeit abhängt. Dabei spielen Reaktionsparameter wie Temperatur, Lösungsmittel, Wasser/Alkoxid-Verhältnis, Art und Konzentration der verwendeten Säure bzw. Base und das Alkoxid eine entscheidende Rolle. So sinkt beispielsweise die Hydrolysegeschwindigkeit mit steigendem sterischen Anspruch der Alkoxygruppe. Wichtig ist auch das

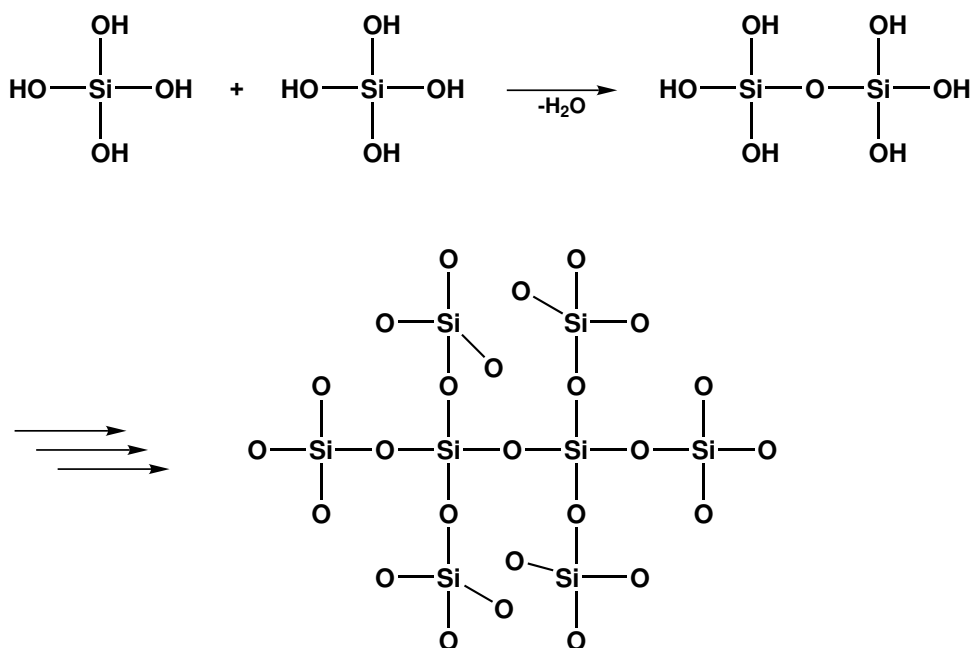


Abbildung 2.5: Vernetzung von Siliciumhydroxid durch Kondensation.

Verhältnis von Hydrolyse- zu Kondensationsgeschwindigkeit. Es läßt sich allgemein feststellen, daß, wenn die Kondensation dominiert, stark verzweigte, globuläre Strukturen gebildet werden. Verläuft dagegen die Hydrolyse deutlich schneller, entstehen vorwiegend lineare, leicht vernetzte Gele. Solche Gele besitzen eine wesentlich größere spezifische Oberfläche als unter alkalischen Bedingungen hergestellte Gele.

Hydrolyse- und Kondensationsgeschwindigkeit lassen sich gezielt über den pH-Wert des Reaktionsmediums steuern. So läuft die Hydrolyse schneller unter sauren Bedingungen ab, während unter alkalischen Bedingungen die Kondensation dominiert. Damit eröffnet sich die Möglichkeit über Variationen des pH-Werts bereits Einfluß auf wichtige Eigenschaften des Produkts wie z. B. die Porengröße und Stabilität zu nehmen.

Alterung

Nach Erreichen des Gelpunktes unterliegt das Gel weiterhin Strukturänderungen aufgrund von Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen. Hierzu zählen die *Synerese*, bei der das Gel schrumpft und die Abnahme der spezifischen Oberfläche (*Coarsening*) mit steigender Temperatur und zunehmendem Druck. Diese Effekte führen allgemein zu einer Abnahme der Porosität des Gels.

Die Stabilität des Gels wird hingegen verbessert, was einen positiven Einfluß bei der späteren Trocknung zeigt. Der Alterungsprozeß ist damit ein wichtiger, jedoch nicht notwendiger Verfahrensschritt des Sol–Gel-Verfahrens.

Stabilisierung des Gels

Der abschließende Schritt des Sol–Gel-Verfahrens umfaßt die Trocknung, Dehydratation und chemische Stabilisierung sowie evtl. eine weitere Verdichtung des Gels. Je nach Verfahren werden dabei Pulver, Filme oder monolithische Gläser erhalten.

Die Trocknung des Gels stellt einen kritischen Schritt im Gesamtprozeß dar, da es durch den Volumenverlust und starke Kapillarkräfte zur Deformation des Gels kommt. Werden die Spannungen im Gel zu groß, kommt es zur Rißbildung. Hierbei spielt die Stabilität des Gels eine wichtige Rolle. Durch Alterung können Gele soweit stabilisiert werden, daß die Rißbildung verhindert wird. Dies ist besonders bei der Herstellung monolithischer Gläser von Bedeutung.

Nach dem Sol–Gel-Verfahren hergestelltes Silica enthält selbst nach dem Trocknen Wasser, das über Wasserstoffbrücken in den Poren gebunden ist. Der Wassergehalt hängt direkt von der Zahl der oberflächenständigen Silanolgruppen im Silica ab. Für den Einsatz in optischen Anwendungen stellt dies einen Nachteil dar, da die Hydroxygruppen des Wassers und der Silanolgruppen in weiten Bereichen zwischen UV und IR absorbieren. Physisorbiertes Wasser kann jedoch bei etwa 170°C verdampft werden, wobei es vereinzelt zur Kondensation von Silanolgruppen kommen kann. Die Kondensation ist bis etwa 400°C reversibel. Bei höheren Temperaturen kommt es zu irreversiblen Sinterungsprozessen, die mit einer Abnahme der Porengröße und dem Schrumpfen der Probe verbunden sind. Bei Temperaturen von 850-1000°C können die Silanolgruppen fast vollständig entfernt werden, so daß die Silica-Oberfläche praktisch hydrophob wird [14].

2.1.1 Herstellung org./anorg. Hybridmaterialien nach dem Sol–Gel-Verfahren

Das Sol–Gel-Verfahren ist nicht auf einfache Alkoxysilane als Precursor beschränkt, sondern kann auf beliebige, funktionalisierte Organoalkoxysilane erweitert werden. Die einzige Voraus-

setzung ist, daß das erzeugte Produkt stabil genug ist, die einzelnen Verfahrensschritte zu überstehen. Diese organisch funktionalisierten Gele werden häufig als *Ormosile* (organisch modifizierte Silikate) bezeichnet [15]. Im Vergleich zu den rein anorganischen Sol–Gel-Netzwerken weisen Ormosile eine deutlich geringere Vernetzung auf. Dies führt zu verbesserten elastischen Eigenschaften, die das Gel beim Trocknen gegenüber der Reißbildung beständiger machen [19]. Zusätzlich können Eigenschaften des Gels wie die spezifische Oberfläche oder Porengröße über die organischen Reste gezielt beeinflußt werden [22]. Im Zusammenhang mit der Synthese von Polymerkompositen spielen diese Verbindungen eine wichtige Rolle, da sie über die funktionellen Gruppen die Knüpfung kovalenter Bindungen zu Polymeren ermöglichen. Von besonderem Interesse sind dabei die im folgenden Abschnitt beschriebenen Polymerkomposite, die Gegenstand dieser Arbeit sind.

2.2 Organisch/anorganische Polymerkomposite

Unter dem Begriff des org./anorg. Polymerkomposits werden Polymere zusammengefaßt, die eine homogen dispergierte anorganische Komponente enthalten. Eine Besonderheit stellen die geringen Größen der anorganischen Domänen dar, die im Nanometerbereich liegen. Sie sind die Ursache für die einzigartigen Eigenschaften dieser Materialien, die häufig auf synergetischen Effekten zwischen den Komponenten beruhen. Aufgrund dieser Eigenschaften und ihres speziellen Aufbaus sind Polymerkomposite von anorganisch gefüllten Polymeren, den *Polymer-Compounds* [23], zu unterscheiden.

Als anorganische Komponente werden Metallkationen oder Oxide eingesetzt, die entweder aus natürlichen Vorkommen stammen oder während der Synthese des Polymerkomposits *in situ* hergestellt werden. Organisch funktionalisierte Silikate werden nicht zu den Polymerkompositen gezählt. Sie bilden eine eigene Stoffklasse, die org./anorg. Hybride bzw. Komposite.

2.2.1 Einteilung der Polymerkomposite

Die Synthese von Polymerkompositen birgt zwei Probleme, die direkt mit den komplementären Eigenschaften der verwendeten Komponenten zusammenhängen. So werden viele anorganische

Synthesen unter Bedingungen durchgeführt, bei denen sich Polymere bereits zersetzen [24]. Aus diesem Grund werden für den Aufbau der anorganischen Komponente in Polymerkompositen Reaktionen benötigt, die unter milden Bedingungen möglichst quantitativ ablaufen und sich leicht steuern lassen. Daher hat sich der in Abschnitt 2.1 beschriebene Sol–Gel-Prozeß als wichtiger Syntheseschritt etabliert. In Kombination mit den verschiedenen Polymerisationsverfahren können so in Abhängigkeit von *in situ*- und *ex situ*-Verfahren Polymerkomposite mit vielfältigen Strukturen und unterschiedlichsten Zusammensetzungen erhalten werden [25].

Ein weiteres Problem ist die Unverträglichkeit der beteiligten Komponenten. Starke Polaritätsunterschiede zwischen organischer und anorganischer Komponente führen zur Entmischung. Dabei muß eine mögliche Phasenseparation sowohl im entstehenden Polymerkomposit als auch im Reaktionsansatz berücksichtigt werden. Eine homogene Reaktionsführung kann unter Verwendung von Metall-Alkoxiden als anorganische Precursor erreicht werden. Diese Substanzen sind im allgemeinen gut mit organischen Verbindungen mischbar. Häufig eingesetzte Precursor sind TEOS, TMOS, $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ oder $\text{Zr}(\text{OPr}^n)_4$ [26]. In bezug auf die Polymerkomposite bleibt das Entmischungsproblem jedoch auch bei Verwendung von Alkoxiden bestehen, da diese während des Sol–Gel-Verfahrens wieder in hydrophile Oxide überführt werden. Gerade die besonderen Materialeigenschaften, die auf den synergetischen Effekten der beiden Komponenten beruhen, gehen aber mit der Entmischung des Polymerkomposits verloren. Um die Phasenseparation zu verhindern und eine gute Dispersion der Komponenten zu erreichen, müssen daher attraktive Wechselwirkungen zwischen den Komponenten eingeführt bzw. optimiert werden. Hierfür können entweder intermolekulare Wechselwirkungen wie Van-der-Waals-Kräfte, Wasserstoffbrücken [27–32] oder elektrostatische Wechselwirkungen [33–35] genutzt werden. Eine andere Möglichkeit besteht in der direkten Verknüpfung der Phasen über kovalente Bindungen.

In Abhängigkeit von der Art des oben beschriebenen Phasenkontakts können die Polymerkomposite in drei Klassen unterteilt werden, die in Abbildung 2.6 dargestellt sind. Typ I-Komposite stellen den einfachsten Fall dar. Bei ihnen handelt es sich um interpenetrierende Netzwerke (IPN) eines Polymers mit einem anorganischen Netzwerk. Aufgrund der komplementären Eigenschaften der Komponenten existieren keine attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Phasen, eine Entmischung kann jedoch aus physikalischen Gründen nicht stattfinden.

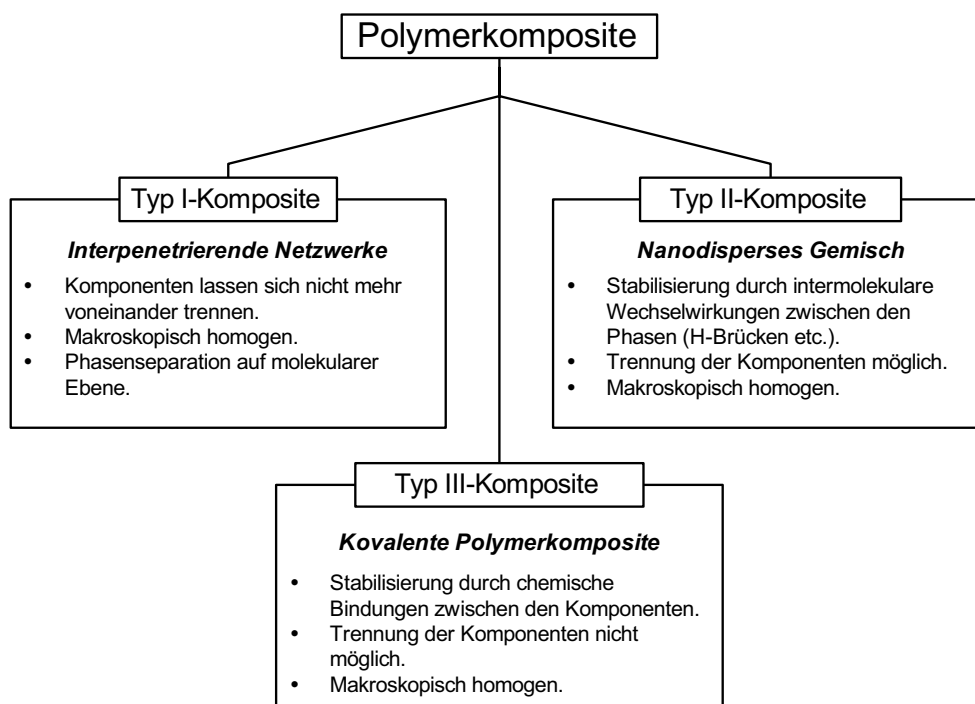


Abbildung 2.6: Unterteilung der Polymerkomposite in Abhängigkeit ihres Aufbaus.

Typ II umfaßt Polymerkomposite, in denen der Phasenkontakt über intermolekulare Wechselwirkungen vermittelt wird. Organische und anorganische Komponente müssen nicht zwingend als Netzwerk vorliegen. Tatsächlich bestehen Polymerkomposite dieses Typs überwiegend aus unvernetzten Polymeren, in denen die anorganische Komponente in Form von Nanopartikeln dispergiert ist. Über Art und Funktionalisierung der Komponenten ist es zusätzlich möglich, die Eigenschaften der Polymerkomposite zu variieren. Aufgrund der Art der intermolekularen Wechselwirkungen sind Typ II-Komposite nur unter definierten Bedingungen stabil und es ist möglich, die Komponenten wieder voneinander zu trennen. Andererseits eröffnet sich dadurch die Möglichkeit spezieller Templatsynthesen [36, 37].

In Typ III-Kompositen sind organische und anorganische Komponente über kovalente Bindungen miteinander verknüpft. Als Kupplungsreagenzien dienen speziell funktionalisierte Alkoxysilane wie 3-(Methacryloxypropyl)trimethoxysilan (MPTMS), 3-(Glycidylloxypropyl)trimethoxysilan (GPTMS) oder 3-(Aminopropyl)trimethoxysilan (APTMS), die entweder polymerisierbar sind oder über polymeranaloge Reaktionen umgesetzt werden können. Im Gegensatz zu den Typ II-Kompositen ist hier die Trennung der Komponenten nicht mehr möglich, wodurch

diese Polymerkomposite eine höhere chemische Stabilität aufweisen.

2.2.2 Struktur und Synthese der Polymerkomposite

Polymerkomposite zeichnen sich durch eine faszinierende Strukturvielfalt aus. Neben einfachen Netzwerken und nanodispersen Systemen sind auch komplexere Strukturen zugänglich. Durch Polymerisation auf der Oberfläche oxidischer Partikel können zum Beispiel *Core-Shell*-Partikel hergestellt werden. Diese bestehen aus einem anorganischen Kern, der von einer Polymerschale eingeschlossen ist [36, 38–43]. Inverse Morphologien, in denen das Polymer den Kern bildet, sind ebenfalls möglich [44]. Andere Synthesen befassen sich mit elektrisch leitfähigen Polymerkompositen. Statt oxidischer Materialien kommen hier meist Übergangsmetalle zum Einsatz, die entweder direkt über elektrostatische Wechselwirkungen an den Polymerbackbone gebunden sind oder über entsprechende Liganden komplexiert werden. Ein Beispiel hierfür sind Polymerkomposite auf der Basis von Phthalocyaninen [45–48]. Abbildung 2.7 bietet eine allgemeine Übersicht über die verschiedenen Strukturtypen.

Die strukturelle Vielfalt der Polymerkomposite hängt zum einen mit der Diversität der Edukte zusammen. Andererseits spielen die Art der Wechselwirkungen zwischen den Phasen sowie das Syntheseverfahren eine wichtige Rolle. Die eigentliche Synthesestrategie beschränkt sich unabhängig vom zugrunde liegenden Sol–Gel-Prozeß und der Polymerisationstechnik auf vier Verfahren: (i) Die Kupplung von Polymeren mit anorganischen Partikeln. (ii) Synthese der anorganischen Komponente in einer Polymermatrix. Hierbei werden anorganische Precursor über das Sol–Gel-Verfahren umgesetzt. (iii) Polymerisation innerhalb eines Sol-Gel-Netzwerks. (iv) Simultane Polymerisation während des Sol–Gel-Verfahrens.

Die Kupplung von Polymeren mit anorganischen Partikeln kann auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen [39]. Bei dem „*grafting to*“-Verfahren werden die Polymere direkt mit den anorganischen Partikeln gekuppelt. Hierfür müssen die Komponenten vorher durch eine entsprechende Funktionalisierung aktiviert werden. Ein Beispiel ist die Verstärkung von Polyolefinen, bei der aminofunktionalisierte Glasfasern mit MSA-Copolymeren über reaktives Blenden in der Schmelze umgesetzt werden [49–51]. Ein allgemeiner Nachteil des Verfahrens ist, daß aufgrund sterischer Effekte nur geringe Belegungsgrade der Partikeloberflächen erhalten werden können.

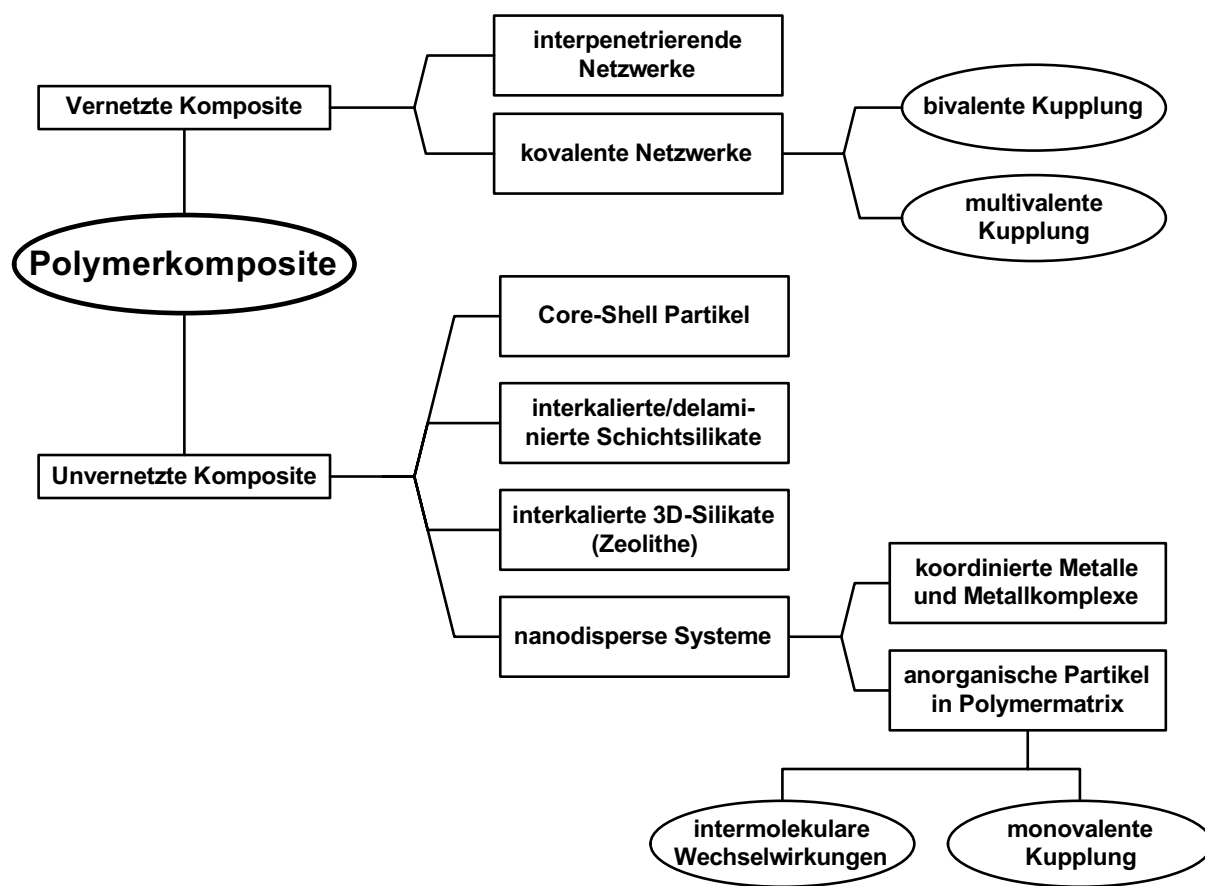


Abbildung 2.7: Übersicht der verschiedenen Strukturtypen bei Polymerkompositen.

Dieses Problem kann mit dem „grafting from“-Verfahren gelöst werden, das deutlich höhere Belegungsgrade liefert. Hier wird zunächst die Oberfläche der anorganischen Partikel mit Initiatoren [52–56] oder polymerisierbaren Gruppen wie MPTMS oder GPTMS [57–62] modifiziert. Anschließend erfolgt die Umsetzung zum Polymerkomposit mit Standardpolymerisationstechniken. Speziellere Synthesen sind ebenfalls möglich. RONG et al. polymerisierten auf diese Weise Ethylen in Gegenwart von Silikaten, die vorher mit einem Ziegler-Natta-Katalysator modifiziert worden waren [63, 64]. Die nach dem „grafting from“-Verfahren erzeugten Polymere weisen deutlich größere Molmassen auf als die unter gleichen Bedingungen hergestellten Homopolymere [65]. Dies ist auf die sterische Fixierung der Polymerketten auf der Partikeloberfläche zurückzuführen, die einen lokalen Geleffekt verursacht.

Im Gegensatz zu dem oben beschriebenen Verfahren bietet die Verwendung anorganischer Precursor-Verbindungen den Vorteil, daß wesentlich kleinere Domänen- bzw. Partikeldimensio-

nen erhalten werden können. Da die Synthese unter homogenen Bedingungen durchgeführt werden kann, wird zusätzlich eine bessere Dispersion der anorganischen Partikel erzielt. Die Reihenfolge, in der die einzelnen Komponenten erzeugt werden, schlägt sich dabei in der Struktur des Polymerkomposits nieder [24]. Dies hängt mit dem Zusammenspiel verschiedener Parameter zusammen. Zu ihnen zählen neben der Thermodynamik bezüglich der entstehenden Phasen auch die Polymerisationskinetik und die in Abschnitt 2.1 beschriebene Kinetik der Hydrolyse und Kondensation im Sol–Gel-Prozeß.

2.2.3 Alkoxysilane in der Synthese kovalenter Polymerkomposite

Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt diskutiert, hängen die besonderen Eigenschaften der Polymerkomposite von dem Zusammenspiel verschiedener Faktoren ab. Hierzu zählen neben der homogenen, möglichst nanodispersen Verteilung der Komponenten auch deren Phasenvermittlung. Besonders bei den in dieser Arbeit verwendeten Organoalkoxysilanen, die zu einer kovalenten Kupplung beider Komponenten führen, sind Art und Menge der Kupplungspunkte von Bedeutung. Für die Synthese spielt daher das Hydrolyse- und Kondensationsverhalten dieser Verbindungen eine wichtige Rolle. Grundsätzlich gelten die in Abschnitt 2.1 diskutierten Abhängigkeiten bezüglich des Sol–Gel-Verfahrens. Zusätzlich müssen jedoch auch die Einflüsse durch Polarität und Länge des organischen Substituenten und Wechselwirkungen mit dem Polymer berücksichtigt werden. Kinetische Untersuchungen zur Hydrolyse von freien Organoalkoxysilanen zeigen, daß unter neutralen Bedingungen die in Abbildung 2.8 dargestellten Hydrolysestufen entstehen [66].

Aufgrund der häufig unpolaren organischen Substituenten handelt es sich bei vielen Organoalkoxysilanen um amphiphile Verbindungen, die in wäßrigen Medien Micellen bilden. Die Phasengrenze zwischen Micelle und dem umgebenden Medium stellt für die Wassermoleküle eine Barriere dar, wodurch die Hydrolyse retardiert wird. In diesem Fall läßt sich die Hydrolyse durch den Wechsel von anorganischen zu organischen Säuren beschleunigen, da sie aufgrund ihres ebenfalls amphiphilen Charakters in der Lage sind, Wassermoleküle zum Reaktionszentrum zu transportieren. Andere Organoalkoxysilane wie APTMS sind dagegen so polar, daß sie ohne Micellbildung in Wasser löslich sind. Bei diesen Silanen ist keine Retardation der Hydrolyse zu

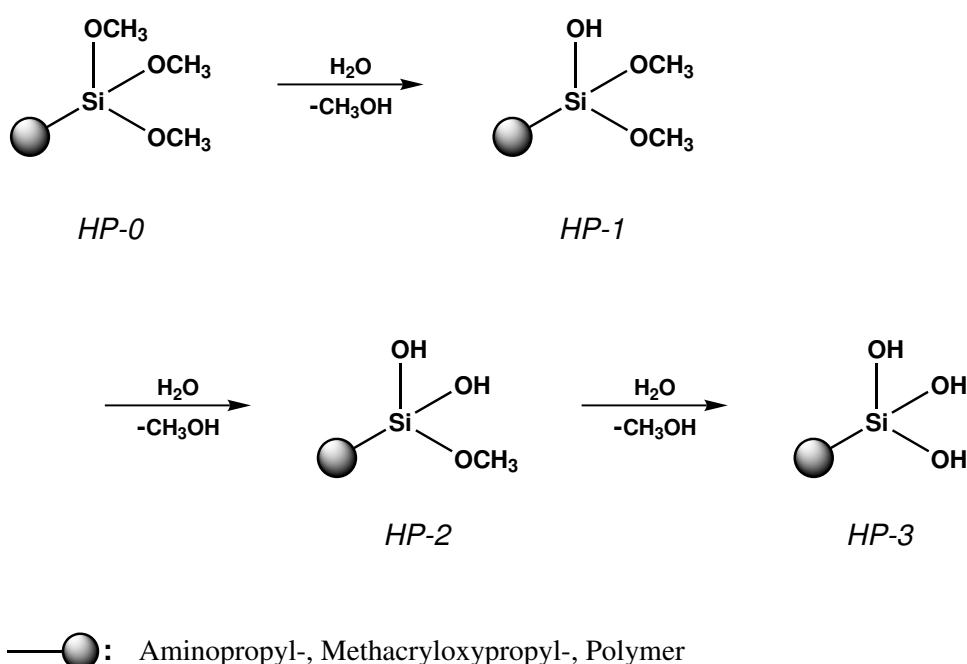


Abbildung 2.8: Hydrolyse der Alkoxysilane. Je nach Grad der Hydrolyse entsteht ein Produktgemisch unterschiedlicher Spezies (HP-0 – HP-3).

beobachten, und es besteht nur die einfache pH-Abhängigkeit. Sind „pH-aktive“ Gruppen wie die Aminofunktion vorhanden, muß zusätzlich eine Autokatalyse in Betracht gezogen werden. Dieser Effekt ist allerdings nur schwach ausgeprägt, so daß er ausschließlich unter neutralen Bedingungen ins Gewicht fällt.

Parallel zur Hydrolyse führt die Kondensation der Silanolgruppen zu der in Abbildung 2.9 dargestellten Vernetzung. Sind diese Gruppen Bestandteil eines Polymers, muß berücksichtigt werden, daß der Verlauf von Hydrolyse und Kondensation zusätzlich von sterischen Effekten

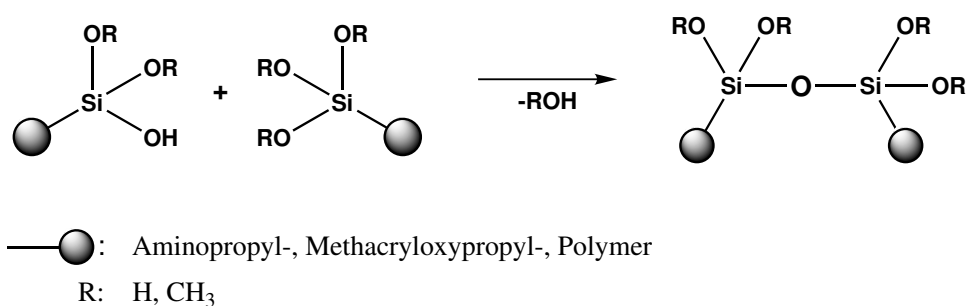


Abbildung 2.9: Kondensation von zwei Alkoxysilanen.

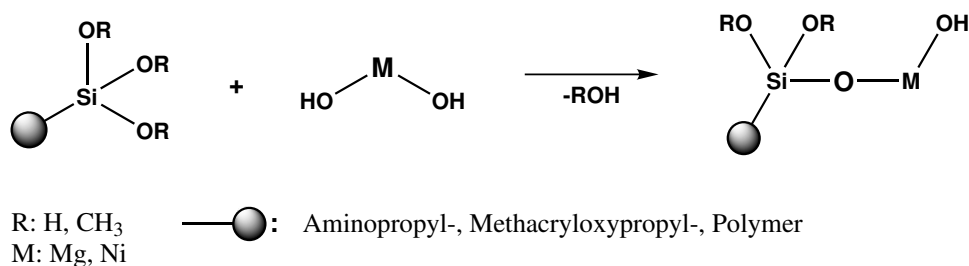


Abbildung 2.10: Kondensation von Alkoxysilanen mit Hydroxiden.

überlagert wird. Hierbei sind der Silangehalt und die Verteilung der Silangruppen im Polymer für die Vernetzung und Strukturbildung von Bedeutung. So läßt sich der Vernetzungsgrad über den Alkoxysilan-Gehalt steuern. Der anorganische Bestandteil in reinen Alkoxysilan-Copolymeren ist naturgemäß gering und wird durch den maximalen Anteil des Alkoxysilanmonomeren begrenzt. Durch die zusätzliche Verwendung von Tetraalkoxysilanen wie TEOS kann der Gehalt der anorganischen Komponente jedoch erhöht werden.

Eine weitere Möglichkeit, eine kovalente Verknüpfung von organischer und anorganischer Komponente zu erzielen, besteht in der Verwendung von Hydroxy-funktionalisierten Polymeren wie HEA oder HEMA [67,68]. Die Hydroxygruppen dieser Polymere können ebenfalls über den Sol–Gel-Prozeß mit Alkoxysilanen zu Polymerkompositen umgesetzt werden.

Die Herstellung von Polymerkompositen ist nicht auf SiO₂ als Grundeinheit der anorganischen Komponente begrenzt. Grundsätzlich können auch andere Metallalkoxide, -oxide und Hydroxide über das Sol–Gel-Verfahren umgesetzt werden. So sind bereits Polymerkomposite auf der Basis von Ti, Zr, Al, Mg, Ca und Ba beschrieben worden [69–77]. Die in Abbildung 2.10 dargestellte Reaktion zwischen Metallhydroxiden und Organoalkoxysilanen war in dieser Arbeit von besonderer Bedeutung. Auf ihr basiert die in Abschnitt 4.2 beschriebene Synthese der Hybridmaterialien, die als Ausgangsmaterial bei der Herstellung von Polymerkompositen eingesetzt wurden.

2.2.4 Schichtsilikat basierte Polymerkomposite

Komposite dieses Strukturtyps nehmen eine Sonderstellung innerhalb der Polymerkomposite ein. Diese ist auf die besondere Struktur der Schichtsilikate und den daraus resultierenden chemischen

und physikalischen Eigenschaften zurückzuführen. Für die Herstellung dieser Polymerkomposite werden in erster Linie Phyllosilikate des 2:1-Typs wie Montmorillonit, Hectorit oder Saponit verwendet [78]. Die Kristallstruktur dieser Silikate besteht aus zwei tetraedrisch koordinierten Siliciumatomen, die mit einer Oktaederschicht aus Aluminium- oder Magnesiumhydroxid verknüpft sind [16, 79]. Die Schichtdicke eines einzelnen Silikat-Plättchens liegt etwa bei 1 nm. Die seitlichen Abmessungen können je nach Material und Vorbehandlung stark variieren und erstrecken sich über einen Bereich von einigen Nanometern bis in den Mikrometerbereich.

Eine charakteristische Eigenschaft der Schichtsilikate ist der isomorphe Ersatz einzelner Kationen in den Schichten, der zu einer negativen Überschußladung führt. So ist im Montmorillonit z. B. Al^{3+} teilweise durch Mg^{2+} und im Saponit Si^{4+} durch Al^{3+} ersetzt. Die Überschußladungen werden durch austauschbare Kationen, die zwischen den Schichten lokalisiert sind, kompensiert. Das Ausmaß der isomorphen Substitution wird dabei als *Kationen-Austausch-Kapazität*, der CEC (*cation exchange capacity*) in meq/100g angegeben.

Zu den wichtigsten strukturbedingten Eigenschaften der Phyllosilikate zählt die Möglichkeit, Moleküle zwischen den Schichten zu interkalieren. Andererseits sind die Kräfte, die die einzelnen Schichten zusammenhalten, nur schwach, so daß die Schichten auch leicht delaminiert werden können. Die so erzeugten Plättchen weisen mindestens in einer Raumrichtung Dimensionen im unteren Nanometerbereich auf, weshalb auf Phyllosilikaten basierende Polymerkomposite häufig als Nanokomposite bezeichnet werden. Durch das meist hohe Seitenverhältnis von 10-1000 [78] besitzen die delaminierten Plättchen eine große spezifische Oberfläche, die zu interessanten Eigenschaften des Polymerkomposits führt [80]. Zusätzlich können über den Ionenaustausch mit organischen Kationen die Oberflächeneigenschaften speziell an präparative Ansprüche angepaßt werden.

Auch industriell stellen die Phyllosilikate ein wichtiges Basismaterial dar. Aufgrund ihrer hervorragenden Adsorptionseigenschaften werden sie unter anderem als Bleichmittel, Trägersubstanzen für zahlreiche Chemikalien wie Düngemittel oder Pestizide und für die Beseitigung chemischer Abfälle eingesetzt [79, 81]. Ein weiterer wichtiger Anwendungsbereich ist die Nutzung in der Katalysatortechnik. So ist MMT einerseits keramischer Grundstoff bei der Herstellung von Katalysatoren. Andererseits besitzt MMT selbst sehr gute katalytische Eigenschaften, wenn

es durch Säuren aktiviert wird. Neben den chemischen Eigenschaften sind die Phyllosilikate auch aufgrund ihrer mechanischen Eigenschaften von Bedeutung. Wäßrige MMT-Dispersionen zeigen ein ausgeprägtes thixotropes Verhalten, daß z. B. bei der Verwendung von MMT in Bohrschlämmen ausgenutzt wird.

Syntheseverfahren Schichtsilikat basierter Polymerkomposite

Bei der Herstellung von Polymerkompositen ist die Hydrophilie der Phyllosilikate problematisch, da die Menge der einsetzbaren Monomere und Polymere auf solche mit hoher Polarität begrenzt wird. Bei der Verwendung von unpolaren Polymeren wie Polyolefinen führt die Unverträglichkeit der beiden Komponenten zur Entmischung. Einfache Mischungen solcher Systeme müssen daher den Polymer-Compounds zugeordnet werden. Um Polymerkomposite zu erhalten, muß die Wechselwirkung zwischen den Phasen beider Komponenten verbessert werden. Hierzu existieren zwei verschiedene Ansätze. Einerseits können durch einen Ionenaustausch mit organischen Kationen lipophile Silikate erhalten werden. Auf diese Weise ist es möglich, auch mit unpolaren Polymeren Typ II-Komposite zu erzeugen. Für die Modifikation werden allgemein quartäre Alkylammoniumsalze mit langen Alkylketten wie Cetyltrimethyl-, Dioctadecyldimethyl- oder Distearyldimethylammoniumbromid [82–96] oder Amine wie Stearylamin oder Tridecylamin eingesetzt [97, 98]. Die andere Möglichkeit besteht darin, die Polarität des Polymers zu erhöhen oder ähnlich der Polymerblend-Herstellung Verträglichkeitsvermittler einzusetzen. Dieses Verfahren wird unter anderem bei Polyolefinkompositen aus PE und PP angewendet. Als Verträglichkeitsvermittler werden hier entsprechende, mit MSA gepfropfte Polymere hinzugefügt [99–102]. Bei der Verwendung von Verträglichkeitsvermittlern ist die Grenze zu den Polymer-Compounds mitunter fließend und wird dort durch die Domänengrößen und die Homogenität des Materials festgelegt.

Für die Herstellung Phyllosilikat basierter Polymerkomposite kommen drei verschiedene Verfahren zum Einsatz [78, 103]:

1. *Interkalierende Polymerisation*: Bei diesem Verfahren wird ein organophil modifiziertes Silikat zunächst im Monomer gequollen. Werden polare Monomere verwendet, kann auch unmodifiziertes Silikat eingesetzt werden. Anschließend erfolgt die Polymerisation. Hin-

sichtlich des Mechanismus existieren keine Einschränkungen. So können mit diesem Verfahren Polymerkomposite z. B. über Polykondensationen [80], ionische [104, 105] oder radikalische Polymerisationen [87, 106] erhalten werden. Es besteht auch die Möglichkeit, das Silikat direkt mit polymerisierbaren Alkylammoniumsalzen zu modifizieren. TSENG et al. modifizierten MMT mit Vinylbenzyl-dimethylethanol-ammoniumchlorid und polymerisierten dieses anschließend mit Styrol [95]. Einen Spezialfall stellt eine Methode von SUN et al. dar [107]. Sie stellten Polymerkomposite über eine Gasphasenpolymerisation von Propylen her. Hierfür setzten sie ein Schichtsilikat ein, das vorher mit einem katalytisch wirksamen Metallocenkomplex interkaliert wurde.

2. *Interkalation in Lösung*: Hier wird das organophile Silikat zunächst im Lösungsmittel gequollen und anschließend mit der Polymerlösung versetzt [91, 104, 108]. Als Triebkraft für die Interkalation des Polymeren ist hierbei der Entropiegewinn zu sehen, der sich aus der Desorption der Lösungsmittelmoleküle von der Silikatoberfläche ergibt. Nachteilig wirkt sich bei diesem Verfahren jedoch der große Bedarf an Lösungsmittel aus, wodurch es aus ökonomischer und ökologischer Sicht unwirtschaftlich ist [103].
3. *Schmelzinterkalation*: Bei der Schmelzinterkalation wird das Polymer zusammen mit dem organophilen Silikat aufgeschmolzen, wobei es zur Interkalation des Polymeren kommt [84–86, 88, 95, 97, 100, 101, 109]. Als Triebkraft für den Interkalationsprozeß wird dabei der Enthalpiegewinn diskutiert, der aus den Wechselwirkungen zwischen Polymer und Silikat resultiert [103]. Dieses Verfahren gewinnt zunehmend an Bedeutung, da es mit industriellen Standardprozessen wie Extrudieren und Spritzgießen kompatibel ist und ohne Lösungsmittel auskommt.

Strukturen Schichtsilikat basierter Polymerkomposite

Polymerkomposite, die aus Phyllosilikaten hergestellt werden, gehören in erster Linie dem Typ II an. Es sind aber auch Typ III-Komposite beschrieben worden [110, 111]. Unabhängig davon lassen sich zwei verschiedene Strukturtypen unterscheiden, interkalierte und delaminierte Polymerkomposite. Abbildung 2.11 zeigt eine schematische Darstellung beider Typen. Welcher

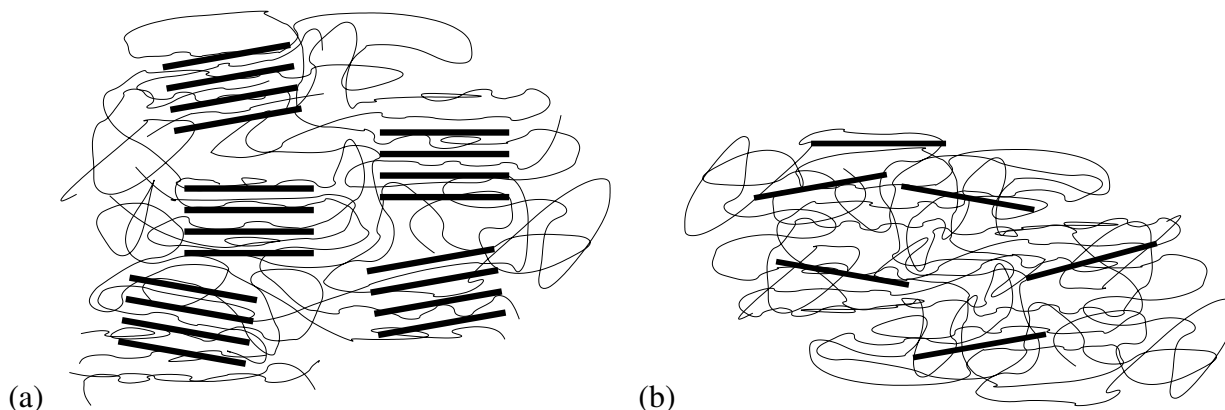


Abbildung 2.11: Strukturtypen die bei Polymerkompositen mit Schichtsilikaten erhalten werden. (a) Interkaliert, (b) delaminiert. Der Übergang zwischen beiden Strukturen ist fließend.

Strukturtyp entsteht, hängt neben den oben beschriebenen Synthesewegen von Stärke und Art der Wechselwirkungen zwischen organischer und anorganischer Komponente ab. Von entscheidender Bedeutung ist dabei die CEC des Silikats. Von ihr hängt die Menge an austauschbaren Kationen ab, über die Ausmaß und Grad der Silikat-Modifikation gesteuert werden. ZHENG et al. konnten zeigen, daß der Grad der Interkalation und Delamination vom verwendeten Alkylammoniumkation abhängt [83]. In den meisten Fällen steigt der Anteil an delaminierten Strukturen mit der Stärke der Wechselwirkung, da die Partikel in der Polymermatrix besser stabilisiert werden. Der Silikatgehalt spielt ebenfalls eine Rolle. So sinkt der Anteil delaminierter Strukturen mit steigendem Silikatgehalt.

Bei einem Vergleich der Syntheseverfahren führt die interkalierende Polymerisation fast ausschließlich zu delaminierten Strukturen. Dies hängt damit zusammen, daß das während der Polymerisation zwischen den Silikatschichten verbrauchte Monomer ständig nachdiffundiert. Dadurch wird der Schichtabstand immer mehr aufgeweitet, bis letztlich die Schichtstruktur zerstört wird. Die beiden anderen Verfahren liefern eher interkalierte Strukturen. Am Beispiel eines EPR/MMT-Komposits konnten HASEGAWA et al. hingegen zeigen, daß auch über Schmelzinterkalation Polymerkomposite zugänglich sind, in denen das Silikat vollständig delaminiert vorliegt [88].

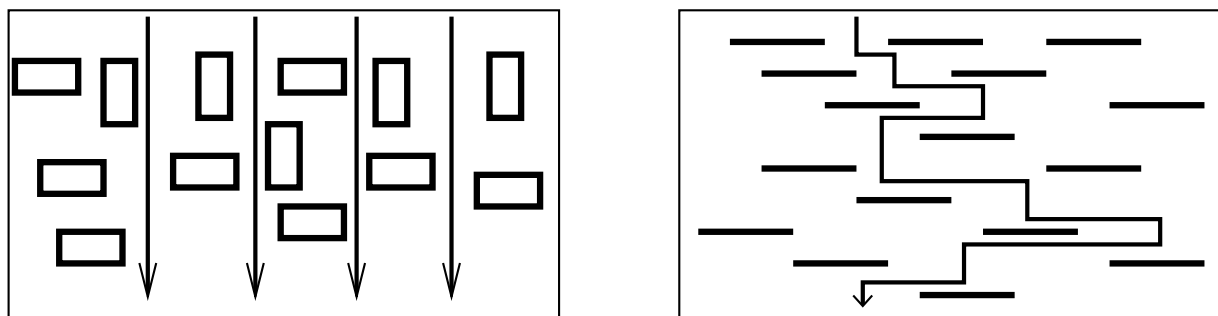
Eigenschaften Schichtsilikat basierter Polymerkomposite

In Typ II- oder Typ III-Kompositen ist die anorganische Komponente auf molekularer Ebene in der polymeren Matrix dispergiert. Aufgrund der eingangs beschriebenen großen spezifischen Oberflächen der Silikatpartikel sind die Wechselwirkungen zwischen den beiden Komponenten wesentlich größer als bei einfach gefüllten Polymeren vergleichbarer Zusammensetzung. Dies ist auch der Grund für die in vielen Bereichen verbesserten Eigenschaften. So führen gerade die starken attraktiven Wechselwirkungen, wie sie durch kovalente Kupplung, elektrostatische Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrücken entstehen, allgemein zu einer Erhöhung des Speichermoduls und einer Verbesserung der Zug-Dehnungseigenschaften. Durch die Immobilisierung der Polymerketten zwischen den Silikatpartikeln bzw. -schichten sind diese nicht mehr in der Lage, zugeführte Wärme in Bewegung zu dissipieren, wodurch die thermische Stabilität der Polymerkomposite erhöht wird. Zusätzlich fungieren die Silikatpartikel als eine Art Hitzeschild. Dieser Effekt verstärkt sich noch, wenn es bei einsetzendem thermischen Abbau lokal zur Bildung von Kohlenstoffpartikeln kommt, welche ebenfalls als Hitzebarriere fungieren. Allgemein sind diese Eigenschaften umso stärker ausgeprägt, je besser das Silikat in der Polymermatrix dispergiert ist.

Eine weitere wichtige Eigenschaft der Phyllosilikat basierten Polymerkomposite, die eng mit der Form und Dispersion der Partikel zusammenhängt, ist ihre Barriere-Eigenschaft gegenüber Gasen [87, 94]. So besitzen die Polymerkomposite im Vergleich zu gefüllten Polymeren deutlich niedrigere Permeabilitätskoeffizienten. Diese beruhen auf längeren Diffusionswegen, die die Moleküle auf ihrem Weg durch das Komposit zurücklegen müssen. Abbildung 2.12 illustriert die Zusammenhänge.

Synthetische Schichtsilikate

Die Synthese von Polymerkompositen aus Schichtsilikaten ist nicht auf natürlich vorkommende Phyllosilikate begrenzt. Vielmehr ermöglicht das Sol–Gel-Verfahren den Zugang zu maßgeschneiderten Schichtsilikaten, wobei diese durch ein *in situ*-Verfahren bereits mit den entsprechenden organischen Gruppen versehen werden können. FUKUSHIMA et al. stellten ein Methacryloxypropyl-funktionalisiertes Schichtsilikat über das Sol–Gel-Verfahren her [112, 113]. Dazu setzten sie 3-(Methacryloxypropyl)trimethoxysilan (MPTMS) unter basischen Bedingungen



a) einfach gefülltes Polymer

b) Polymerkomposit

Abbildung 2.12: Schematische Darstellung der Barrierewirkung von Polymerkompositen. Die Pfeile stellen den durchschnittlichen Weg eines Gasmoleküls dar.

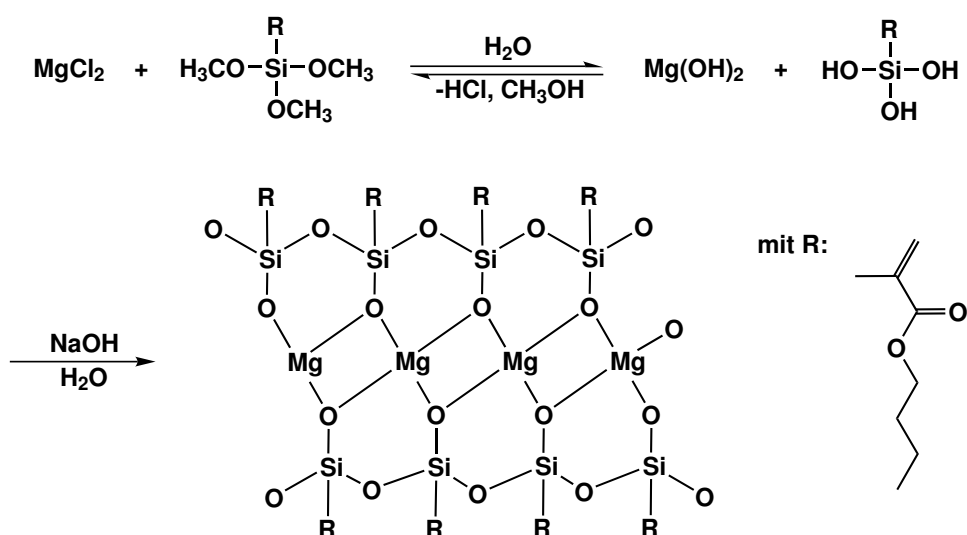


Abbildung 2.13: Herstellung eines Mg/MPTMS-Hybrids nach dem Sol-Gel-Verfahren.

mit MgCl_2 um. Abbildung 2.13 zeigt das allgemeine Reaktionsschema. Die Oberfläche dieser Schichtsilikate besteht vollständig aus Methacryloxygruppen. Damit ist dieses Verfahren der konventionellen Oberflächenmodifikation überlegen, bei der aufgrund sterischer Effekte nur geringe Modifikationsgrade erhalten werden.

Das Verfahren lässt sich auf viele weitere Organoalkoxysilane ausdehnen. So wurden entsprechende Schichtsilikate mit amino- [114–118], epoxy- [119, 120] und thiofunktionierten Alkoxysilanen hergestellt [120, 121]. Zusätzlich können statt Magnesium auch andere Metalle als Zentralkation in dem Schichtsilikat verwendet werden. Nickel- und Kupferkationen konnten

auf diesem Weg bereits erfolgreich für die Synthese genutzt werden [116, 121]. Somit ist es möglich, die Eigenschaften des späteren Polymerkomposits sowohl über das Polymer als auch über die anorganische Komponente zu beeinflussen. Dadurch eröffnet sich ein breites Spektrum an Polymerisationsmöglichkeiten und polymeranalogen Umsetzungen für die Synthese von Polymerkompositen.

2.3 Rheologie

Wird eine Probe einer mechanischen Belastung unterworfen, wird ihre innere Energie erhöht. Unabhängig vom Aggregatzustand hat die Probe dabei zwei Möglichkeiten, auf diese Energiezufuhr zu reagieren. Die Energie kann entweder reversibel gespeichert oder dissipiert werden. Wird die Energie vollständig reversibel gespeichert, liegt ein ideal elastischer Körper vor, dessen Verhalten durch das *Hooke'sche* Gesetz beschrieben wird [122]:

$$\sigma = G \cdot \gamma \quad (2.1)$$

Es besagt, daß die im Körper auftretende Schubspannung σ proportional der Scherung γ ist. Der Proportionalitätsfaktor G wird als Schubmodul bezeichnet und stellt den Widerstand dar, den die Probe der Scherung entgegensetzt.

Im Gegensatz zur Deformation ideal elastischer Körper wird bei ideal viskosen Flüssigkeiten die durch Belastung zugeführte Energie über Fließprozesse vollständig dissipiert. Das Verhalten wird dabei durch das *Newton'sche* Gesetz beschrieben:

$$\sigma = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (2.2)$$

Demnach ist die Schubspannung σ proportional der Scherrate $\dot{\gamma}$. Die Viskosität η ist ein Maß für den Widerstand, den die Probe der Scherung entgegensetzt.

Reale Stoffe zeigen sowohl elastisches als auch viskoses Verhalten. Häufig dominiert dabei eine Form, so daß die rheologischen Eigenschaften vieler Stoffe entweder über das *Hooke'sche* oder *Newton'sche* Gesetz befriedigend beschrieben werden. Der Übergang vom ideal elastischen Festkörper zur ideal viskosen Flüssigkeit ist fließend. Stoffe, die in diesem Bereich liegen, werden als *viskoelastisch* bezeichnet. Aufgrund ihres rheologischen Verhaltens können diese Stoffe

weiter in viskoelastische Flüssigkeiten und Feststoffe unterteilt werden. Viskoelastische Flüssigkeiten zeigen bei einem Belastungs-/Entlastungs-Zyklus eine verbleibende Deformation, die auf einen viskosen Anteil der Stoffeigenschaften zurückzuführen ist. Die Beschreibung dieser Stoffe erfolgt durch das *Maxwell'sche* Gesetz. Ist die Deformation bei einem Belastungs-/Entlastungs-Zyklus dagegen zwar zeitverzögert, jedoch vollständig reversibel, handelt es sich um einen viskoelastischen Feststoff. Viskoelastische Feststoffe werden über das *Kelvin/Voigt-Modell* beschrieben. Ein ausgesprochen ausgeprägtes viskoelastisches Verhalten zeigen Polymere, in denen sowohl der elastische als auch der viskose Anteil stark zum Verhalten beitragen.

Strukturviskosität

Aufgrund ihrer besonderen Struktur zeigen Polymere in Lösung und in der Schmelze eine von der Scherrate abhängige Viskosität. In diesem Fall wird das *Newton'sche* Gesetz in verallgemeinerter Form als Potenzansatz formuliert:

$$\sigma = \eta \cdot \dot{\gamma}^n \quad (2.3)$$

Für Polymere gilt in der Regel $n < 1$. Dies bedeutet, daß die Viskosität mit steigender Scherrate abnimmt. Stoffe, die dieses Verhalten zeigen, werden als *strukturviskos* bezeichnet. Strukturviskosität wird nicht nur bei Polymeren gefunden, sondern allgemein bei Stoffen, die in der Lage sind „Überstrukturen“ auszubilden [123].

Zur Erklärung dieses Verhaltens kann das *Prinzip von Le Chatelier* herangezogen werden [124]. In Lösung und in der Schmelze liegen Polymermoleküle als Knäuel vor, die je nach Konzentration mehr oder weniger miteinander verschlauft sind. Diese innere Struktur der Lösung bzw. Schmelze führt zu einem hohen Reibungswiderstand. Wirkt auf die Polymermoleküle eine Scherbelastung, „weicht“ das System durch einen Abbau dieser Strukturen aus. Dies geschieht durch partielle Entschlaufung und Deformation der Polymerknäuel zu Ellipsoiden, die mit ihrer Längsachse in Scherrichtung ausgerichtet werden. Die damit verbundene Verringerung des Reibungswiderstands zeigt sich in einer abnehmenden Viskosität.

Thixotropie

Bei realen Stoffen kann die Viskosität nicht nur von der Scherrate, sondern auch von der Scherzeit abhängen. Stoffe, die eine Abnahme der Viskosität mit der Scherzeit zeigen und nach einer gewissen Entlastungszeit ihre ursprüngliche Viskosität zurückgewinnen, werden als *thixotrop* bezeichnet. Der Vorgang kann demnach als reversible Sol-Gel-Umwandlung verstanden werden [123].

Thixotropie wird häufig in Dispersionen gefunden, in denen die disperse Phase in der Lage ist, über intermolekulare Kräfte dreidimensionale Strukturen auszubilden. Der Effekt ist umso stärker ausgeprägt, je schlechter das Dispersionsmittel ist. Beispiele für thixotrope Systeme sind die in dieser Arbeit diskutierten Montmorillonit-Dispersionen. Ihre rheologische Untersuchung ist nicht Bestandteil dieser Arbeit. Trotzdem muß dieses Verhalten hinsichtlich der Reaktionsführung berücksichtigt werden.

Rheologie viskoelastischer Stoffe

Fließ- und Deformationsprozesse hängen stark von der inneren Struktur sowie den inter- und intramolekularen Kräften ab, die in dem untersuchten Stoff vorliegen. Rheologische Untersuchungen liefern daher auf molekularer Ebene einen Einblick in die innere Struktur der Stoffe [123, 125–127]. Im Rahmen einer Strukturaufklärung stellt die Rheologie damit eine wertvolle Ergänzung zu Analyseverfahren wie z. B. der NMR-, FTIR-Spektroskopie oder der XRD dar, die ihrerseits Aussagen über Bindungsverhältnisse und Molekülstrukturen liefern.

Die mathematische Formulierung rheologischen Verhaltens kann sehr komplex sein. Wird die Messung jedoch auf den linear viskoelastischen Bereich beschränkt, d. h., den Bereich infinitesimaler Änderungen, lassen sich alle rheologischen Kenngrößen von einer Zustandsgleichung ableiten [122]:

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t G(t-t') \dot{\gamma}(t') dt' \quad (2.4)$$

mit der Schubspannung σ , dem Schubmodul G und der Scherrate $\dot{\gamma}$.

Die in dieser Arbeit hergestellten Polymerkomposite wurden mit Hilfe der Schwingungsrheometrie untersucht. Durch den Wechsel von einer zeitabhängigen zu einer dynamischen Messung wird aus dem Schubmodul G in Gleichung 2.1 und Gleichung 2.4 eine komplexe Größe mit

Speicher- und Verlustanteil, der *komplexe Schubmodul* G^* :

$$G^*(t) = G'(t) + iG''(t) = \frac{\sigma(t)}{\gamma(t)} \quad (2.5)$$

mit G^* : komplexer Schubmodul σ : Schubspannung
 G' : Speichermodul γ : Scherung
 G'' : Verlustmodul

Unter Berücksichtigung einer sinusförmigen Scherung der Probe kann Gleichung 2.5 in folgender Form dargestellt werden:

$$\sigma = \gamma_0 (G' \sin \omega t + G'' \cos \omega t) \quad (2.6)$$

Der Speichermodul ist ein direktes Maß für die reversibel gespeicherte Deformation, die durch eine Scherung verursacht wird. Es gilt:

$$G' = \frac{\sigma}{\gamma} \cdot \cos \delta \quad (2.7)$$

Der Verlustmodul gibt dagegen den Anteil an, der bei der Scherdeformation in Form viskosen Fließens verloren geht. Er ist definiert als:

$$G'' = \frac{\sigma}{\gamma} \cdot \sin \delta \quad (2.8)$$

Der *Verlustwinkel* δ gibt die Phasenverschiebung zwischen der vorgegebenen Scherdeformation γ und der gemessenen Schubspannung σ wieder. Er ist ein direktes Maß für den Teil der Deformation, der irreversibel durch viskoses Fließen verloren geht und liegt bei viskoelastischen Stoffen im Bereich: $0^\circ < \delta < 90^\circ$. Die Grenzen beschreiben das jeweils ideal elastische ($\delta = 0^\circ$) und ideal viskose ($\delta = 90^\circ$) Verhalten. Anstelle des Verlustwinkels wird in der Rheologie der Verlustfaktor $\tan \delta$ benutzt. Er ist definiert als Quotient aus Verlustmodul und Speichermodul:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (2.9)$$

Als dimensionsloses Verhältnis zwischen dissipierter und reversibel gespeicherter Energie stellt der Verlustfaktor bei der Interpretation des rheologischen Verhaltens eine anschaulichere Größe dar als der Verlustwinkel.

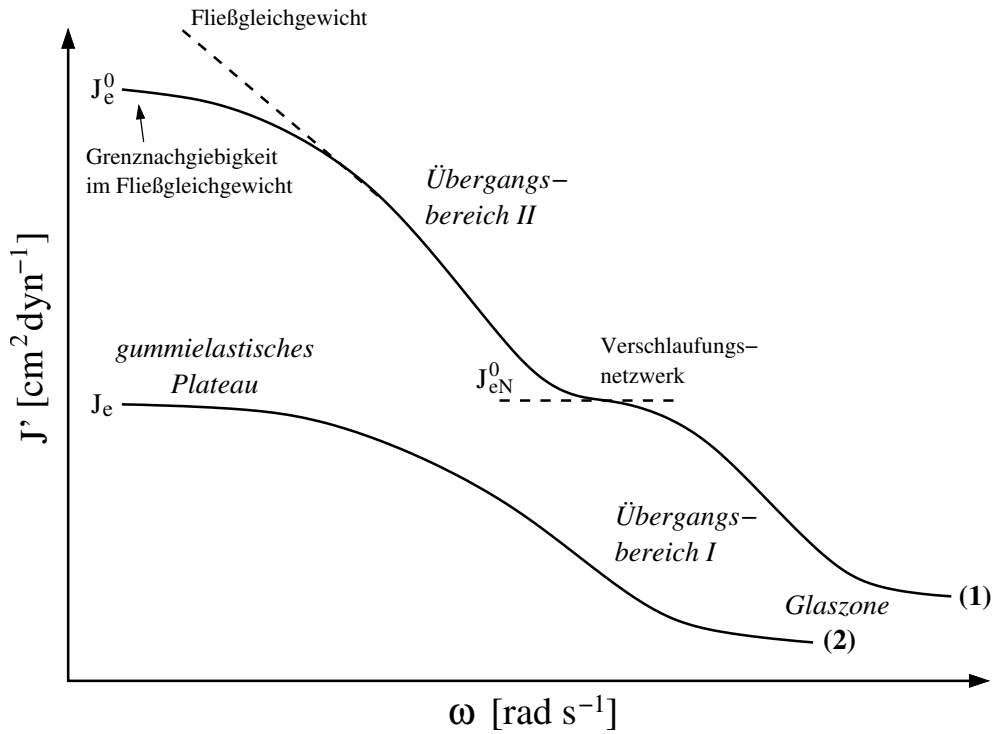


Abbildung 2.14: Verlauf der Speichernachgiebigkeit J' für ein lineares, unvernetztes Polymer mit einer hohen Molmasse (1) und ein vernetztes Polymer (2).

Speziell im Zusammenhang mit viskoelastischen Feststoffen wird häufig die komplexe Nachgiebigkeit (*compliance* J^*) sowie die sich daraus ergebende Speicher- (J') und Verlustnachgiebigkeit (J'') verwendet. Für die komplexe Nachgiebigkeit gilt:

$$J^* = \frac{1}{G^*} \quad (2.10)$$

Der Zusammenhang zwischen den jeweiligen Real- und Imaginärteilen ist dagegen nicht trivial [122]:

$$J' = \frac{G'}{(G'^2 + G''^2)} = \frac{1/G'}{1 + \tan^2 \delta} \quad (2.11)$$

$$J'' = \frac{G''}{(G'^2 + G''^2)} = \frac{1/G''}{1 + (\tan^2 \delta)^{-1}} \quad (2.12)$$

Trotz der Unterschiede, die sich in den Absolutwerten ergeben, entsprechen die Kurvenverläufe den an der Abszisse gespiegelten Speicher- bzw. Verlustmoduln.

In Abbildung 2.14 sind die für ein unvernetztes (1) und ein vernetztes (2) Polymer charakteristischen Verläufe der Speichernachgiebigkeit (J') für Meßtemperaturen oberhalb der Gla-

stemperatur dargestellt [122]. Der Verlauf der Speichernachgiebigkeit weist verschiedene Bereiche auf, die unterschiedlichen rheologischen Prozessen auf molekularer Ebene zugeordnet werden können. Bei sehr hohen Frequenzen sind die einzelnen Polymersegmente nicht in der Lage, innerhalb einer Schwingungsperiode Konfigurationswechsel zu vollführen. Die zugeführte Energie wird daher elastisch als Deformation von Bindungslängen und -winkeln gespeichert. In diesem Frequenzbereich verhalten sich die Proben glasartig, weshalb dieser Bereich auch als *Glaszone* bezeichnet wird. Die Speichernachgiebigkeit hat hier Werte in der Größenordnung von $10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ dyn}^{-1}$.

Neben der Änderung von Bindungslängen und -winkeln kommt es bei der elastischen Deformation auf molekularer Ebene zum Konfigurationswechsel einzelner Polymersegmente. Da die einzelnen Segmente der Polymerkette miteinander verbunden sind, finden diese Konfigurationswechsel nicht nur lokal begrenzt statt, sondern pflanzen sich entlang der Polymerkette fort. Die Relaxation durch Konfigurationswechsel erfordert jedoch deutlich mehr Zeit und nimmt mit der Zahl der beteiligten Segmente entsprechend zu. Dies zeigt sich im Anstieg von J' mit abnehmender Frequenz.

Bei Polymeren mit hohen Molmassen deutet sich nach einem ersten *Übergangsbereich* ein Plateau an (vgl. Abbildung 2.14 (1)), das auf die Verschlaufung einzelner Polymerketten zurückzuführen ist. Dieses physikalische Netzwerk verzögert an den Netzknoten die weitere Relaxation des Moleküls entlang der Kette. Aus dem Wert von J_{eN}^0 kann bei Kenntnis der Dichte das durchschnittliche Molekulargewicht der Segmente zwischen zwei Netzknoten berechnet werden [123]. Bei weiterer Verringerung der Scherfrequenz können die Verhakungspunkte aneinander abrutschen und J' steigt weiter. Theoretisch müßte die Speichernachgiebigkeit zu kleinen Frequenzen hin einen konstanten Plateauwert J_e^0 erreichen, wie dies in Abbildung 2.14 dargestellt ist. In der Realität ist jedoch ab einer bestimmten Frequenz ein linearer Anstieg von J' zu beobachten, der auf den konstanten Beitrag des viskosen Fließens (t/η) der Probe zurückzuführen ist.

Vernetzte Polymere zeigen einen einfacheren Verlauf der Speichernachgiebigkeit. Hier geht J' von der Glaszone über die Übergangszone direkt in das *gummielastische Plateau* mit der Gleichgewichtsnachgiebigkeit J_e über. Die Analogie zwischen J_{eN}^0 und J_e ist offensichtlich. In beiden

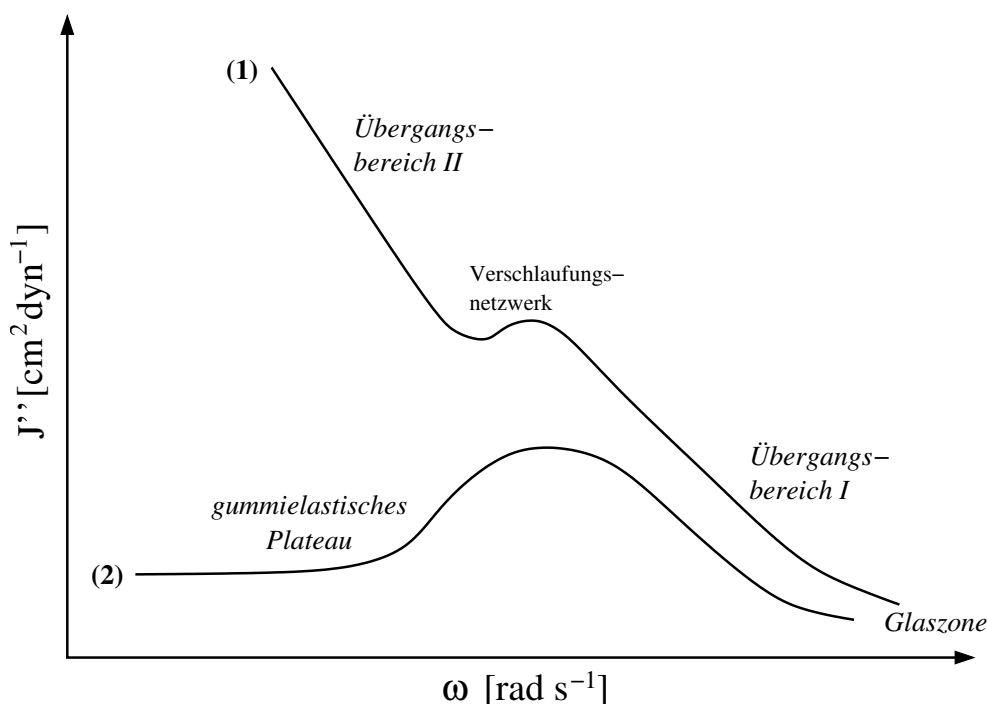


Abbildung 2.15: Verlauf der Verlustnachgiebigkeit J'' für (1) ein lineares, unvernetztes Polymer mit einer hohen Molmasse und (2) ein vernetztes Polymer.

Fällen verhindert das Netzwerk eine weitere Relaxation. Im Gegensatz zu dem temporären Verhängungsnetzwerk der unvernetzten Polymere besteht bei den chemisch vernetzten Polymeren jedoch nicht die Möglichkeit, daß sich die Netzpunkte lösen. Aus diesem Grund wird im gummielastischen Plateau die Grenznachgiebigkeit des Polymers erreicht. Die Höhe des Plateaus spiegelt dabei die Dichte des Netzwerks wieder, wobei die Höhe des Plateaus mit zunehmender Vernetzung abnimmt. Bei sehr starken Vernetzungsgraden wird die Speichernachgiebigkeit irgendwann frequenzunabhängig und das Polymer verhält sich innerhalb des gesamten Frequenzbereichs wie ein Glas.

Aufgrund der Zeitabhängigkeit der einzelnen Molekülrelaxationen können aus der Steigung im Übergangsbereich qualitative Rückschlüsse auf Homogenität und Molmassenverteilung der Proben gezogen werden. So zeigen z. B. Polymere mit breiten Molmassenverteilungen ein breites Relaxationszeitspektrum, das zu einem flacheren Verlauf der Speichernachgiebigkeit führt [128, 129].

Eine weitere wichtige Meßgröße stellt die Verlustnachgiebigkeit J'' dar. Abbildung 2.15 zeigt

die Kurvenverläufe, wie sie für unvernetzte (1) und vernetzte (2) Polymere charakteristisch sind. J'' ist ein Maß für die Energie, die während einer Schwingungsperiode dissipiert wird [122]. Hierzu zählt auch der Anteil, der durch viskoses Fließen verloren geht. Beide Kurven zeigen ein Maximum auf der niederfrequenten Seite des Übergangsbereichs, das mit dem Verhängungsnetzwerk bei unvernetzten (1) und dem chemischen Netzwerk bei vernetzten Polymeren (2) in Einklang steht. Bei unvernetzten Polymeren steigt J'' mit weiter abnehmender Frequenz aufgrund des viskosen Fließens. Bei vernetzten Proben besteht diese Möglichkeit nicht, so daß auch die Verlustnachgiebigkeit in einem gummielastischen Plateau mündet.

Kapitel 3

Experimenteller Teil

3.1 Eingesetzte Chemikalien

Alle nachfolgend aufgeführten Substanzen wurden, wenn nicht anders vermerkt, ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Monomere

Mit der Ausnahme von Maleinsäureanhydrid wurden alle Monomere durch Vakuumdestillation gereinigt und von Inhibitoren getrennt.

Acrylsäure-butylester (BuA)

CAS: [141-32-2]

Summenformel: $C_7H_{12}O_2$

BASF

Methacrylsäure-butylester (BuMA)

CAS: [97-88-1]

Summenformel: $C_8H_{14}O_2$

RÖHM AG

Styrol

CAS: [100-42-5]

Summenformel: C_8H_8

BASF

2-Hydroxyethyl-methacrylat (HEMA)

CAS: [868-77-9]

Summenformel: $C_6H_{10}O_3$

RÖHM AG

Maleinsäureanhydrid (MSA)

CAS: [108-31-6]

Summenformel: $C_4H_2O_3$

ALDRICH

Initiatoren

Kaliumperoxodisulfat (KPS)

CAS: [7727-21-1]

Summenformel: $K_2O_8S_2$

$\geq 99,5 \%$, FLUKA

Reinigung: Umkristallisiert aus Wasser

α, α' -Azo-isobutyronitril (AIBN)

CAS: [78-67-1]

Summenformel: $C_8H_{12}N_4$

$\geq 98 \%$, FLUKA

Reinigung: Umkristallisiert aus Chloroform

Polymere

Poly(styrol-co-maleinsäureanhydrid) (S/MSA-14)

14 Gew.-% MSA, $T_G = 133^\circ C$,

MI = 1,9

ALDRICH

Poly(styrol-co-maleinsäureanhydrid) (S/MSA-16)

16 Gew.-% MSA, $T_G = 132^\circ C$,

$M_n = 66\,500\text{ g mol}^{-1}$

HÜLS AG

Poly(styrol-co-maleinsäureanhydrid) (S/MSA-24)

24 Gew.-% MSA, $T_G = 141^\circ C$,

$M_n = 13\,200\text{ g mol}^{-1}$

LEUNA HARZE GmbH

Poly(styrol-co-maleinsäureanhydrid) (S/MSA-32)

32 Gew.-% MSA, $T_G = 165^\circ C$,

$M_n = 7\,100\text{ g mol}^{-1}$

LEUNA HARZE GmbH

Poly(styrol-co-maleinsäureanhydrid) (S/MSA-49)

49 Gew.-% MSA, $T_G = 210^\circ C$,

$M_n = 80\,000\text{ g mol}^{-1}$

LEUNA HARZE GmbH

Organoalkoxysilane/Alkoxysilane

3-(Aminopropyl)trimethoxysilan (APTMS)

CAS: [13822-56-5]

Summenformel: $C_6H_{17}NO_3Si$

$\geq 97 \%$, FLUKA

3-(Methacryloxypropyl)trimethoxysilan (MPTMS)

CAS: [2530-80-0]

Summenformel: $C_{10}H_{20}O_5Si$

98 %, ALDRICH

Tetraethylorthosilikat (TEOS)

CAS: [78-10-4]

Summenformel: $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$ $\geq 98 \%$, FLUKA**Anorganische Precursor*****Magnesiumchlorid Hexahydrat***

CAS: [7791-18-6]

Summenformel: $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

99 %, RIEDEL DE HAËN

Nickel(II)-chlorid Hexahydrat

CAS: [7791-20-0]

Summenformel: $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

97 %, RIEDEL DE HAËN

Mangan(II)-chlorid Tetrahydrat

CAS: [13446-34-9]

Summenformel: $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

99 %, ALDRICH

Kupfersulfat Pentahydrat

CAS: [7758-99-8]

Summenformel: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $\geq 99 \%$, MERCK**Weitere Substanzen*****Natriumlaurylsulfat (SDS)***

CAS: [2386-53-0]

Summenformel: $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$

99 %, ALDRICH

4-Nitro-benzoylchlorid

CAS: [100-14-4]

Summenformel: $\text{C}_7\text{H}_6\text{ClNO}_2$ $\geq 99 \%$, FLUKA

3.2 Synthese und Modifikation von Silikaten

3.2.1 Modifikation von Montmorillonit mit APTMS

Die Modifikationen des MMT wurden im Reaktionskolben und in Ampullen durchgeführt. Eine Zusammenfassung der Reaktionsbedingungen und der Modifikationsgrade befindet sich in Tabelle A.1 des Anhangs. Alle Substanzen wurden ohne zusätzliche Reinigung eingesetzt.

Umsetzung im Reaktionskolben

Für einen typischen Ansatz wurde 1 g MMT in 30 mL des entsprechenden Lösungsmittels suspendiert und anschließend mit 5 mL APTMS versetzt. Die Einstellung des pH-Werts erfolgte

nach Bedarf mit verdünnter HCl bzw. NaOH. Das Reaktionsgemisch wurde auf 50°C erwärmt und für vier Stunden gerührt. Die gewonnenen Modifikate wurde über eine Filterfritte abgetrennt und danach gründlich mit dem verwendeten Lösungsmittel gewaschen, um nicht umgesetztes APTMS zu entfernen.

Umsetzung in Ampullen

Die Reaktionen wurden ohne Lösungsmittel durchgeführt. Hierzu wurde das MMT in der entsprechenden Menge APTMS suspendiert und in Ampullen gegeben. Je nach geforderten pH-Wert wurden die Ansätze mit verdünnter HCl, verdünnter NaOH oder einer äquivalenten Menge destilliertem Wasser versetzt. Die Ampullen wurden verschlossen und bei 120°C für fünf Stunden in einen Heizblock mit Schüttler gestellt. Zur Aufarbeitung wurden die Modifikate über eine Filterfritte von nicht umgesetzten APTMS getrennt und mehrfach mit THF gewaschen.

Die aus beiden Verfahren gewonnenen Modifikate wurden bei 50°C im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

3.2.2 Synthese org./anorg. Hybridmaterialien

Synthese von Mg/APTMS-Hybriden

Die Herstellung der Mg/APTMS-Hybride erfolgte über einen modifizierten Ansatz nach DA FONSECA et al. [114]. Eine Optimierung war erforderlich, da unter den in der Literatur angegebenen Versuchsbedingungen kein Produkt erhalten werden konnte. In Tabelle A.2 des Anhangs ist eine Zusammenstellung der Ansatzverhältnisse zu finden.

Die Präparation wurde in einem 500 mL Rundkolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter durchgeführt. Hierzu wurden 7 g (34,4 mmol) MgCl_2 in 100 mL destilliertem Wasser gelöst. Die Lösung wurde dann unter Rückfluß gekocht und 8 mL (45,8 mmol) APTMS, gelöst in 25 mL Methanol, unter Rühren dazugetropft. Dabei bildete sich eine milchige Suspension. Im Anschluß wurden 68,8 mL (68,8 mmol) einer 1N NaOH-Lösung tropfenweise hinzugegeben. Der Ansatz wurde auf 50°C herabgekühlt und drei Tage zum Altern stehengelassen. Danach wurde die Suspension am Rotationsverdampfer soweit eingeeengt, bis ein weißer Feststoff ausfiel. Dieser wurde

dann über eine Filterfritte von der Lösung getrennt. Der gewonnene Feststoff wurde mehrfach mit einem Wasser/Methanol-Gemisch gewaschen, um nicht umgesetzte Edukte zu entfernen. Anschließend wurde das Produkt bei 50°C im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Synthese MPTMS funktionalisierter Hybride

Die Synthese der MPTMS-Hybride erfolgte nach einer Vorschrift von FUKUSHIMA et al. [112]. Erste Versuche führten zu einer starken Agglomeration des bei der Reaktion anfallenden Niederschlags. Dieser haftete so stark an den Kolbenwänden und dem Rührer, daß eine homogene Durchmischung des Reaktionsansatzes nicht gegeben war. Entsprechend inhomogen waren die erhaltenen Produkte. Durch eine Optimierung des Methanol/Wasser-Verhältnisses konnte dieses Problem umgangen werden und es wurden feine Dispersionen erhalten, die wesentlich unproblematischer in der Weiterverarbeitung waren. Tabelle A.3 und A.4 des Anhangs fassen die durchgeführten Versuche zusammen.

Die Herstellung erfolgte in einem Rundkolben, der mit einem Rührer und einem Tropftrichter ausgestattet war. Das MgCl_2 wurde zunächst im Wasser gelöst und die Lösung mit zwei Dritteln des Methanols versetzt. In dem restlichen Methanol wurde das MPTMS gelöst und dazugetropft. Der Ansatz wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend die Natronlauge langsam hinzugegetropft, wobei augenblicklich ein Niederschlag ausfiel. Nach der Zugabe der NaOH wurde der Ansatz vier Tage zum Altern stehengelassen. Der Feststoff wurde über eine Filterfritte von der Lösung getrennt und anschließend mehrfach mit Methanol und Wasser gewaschen, um nicht umgesetzte Edukte abzutrennen. Der so gewonnene Feststoff wurde bei 50°C im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

3.3 Synthese von Polymerkompositen

3.3.1 Modifikation von MSA-Copolymeren mit APTMS

Die Modifikationen wurden unter absoluten Bedingungen durchgeführt. Hierzu wurde das entsprechende Copolymer in THF (abs.) gelöst und in einem Stickstoffkolben vorgelegt. Anschließend wurde eine 0,1N APTMS-Lösung in THF (abs.) dazugetropft und weitere 30 Minuten bei

Raumtemperatur gerührt. In einigen Fällen kam es bereits vorzeitig zu einer starken Vernetzungsreaktion, so daß die Reaktion nach der APTMS-Zugabe beendet werden mußte. Das Produkt wurde in Cyclohexan ausgefällt, gründlich gewaschen und dann im Vakuum bei 50°C getrocknet. Eine Übersicht der Versuche befindet sich in Tabelle A.5 auf S. 158 des Anhangs.

3.3.2 Synthese der S/MSA/APTMS/TEOS-Komposite

Die Versuche wurden sowohl unter aciden als auch basischen Bedingungen durchgeführt. Eine Zusammenstellung der Reaktionsbedingungen befindet sich in Tabelle 4.3 auf S. 51.

Umsetzung unter aciden Bedingungen

Die Reaktionen wurden nach dem Sol–Gel-Verfahren durchgeführt. Hierzu wurde zunächst das TEOS in THF gelöst und mit verdünnter HCl versetzt. Die Lösung wurde 30 Minuten gerührt und im Anschluß das APTMS dazugegeben. Das auf diesem Weg hergestellte Sol wurde dann mit einer Lösung des entsprechenden Polymers vereint. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur weiter gerührt, bis die Gelbildung einsetzte und dann in eine Petri-Schale umgefüllt. Das Gel wurde bei Umgebungsbedingungen zum Altern stehengelassen, so daß das Lösungsmittel langsam verdampfen konnte. Danach folgte die Trocknung des Produkts unter Vakuum bei 50°C.

Umsetzung unter basischen Bedingungen

Unter basischen Bedingungen verläuft der Kondensationsschritt in der Regel schneller als die Hydrolyse. Daraus ergeben sich Probleme hinsichtlich der Herstellung der anorganischen Precursor-Sole, die zu einer vorzeitigen Fällung des Precursors führen können. Aus diesem Grund wurden die Umsetzungen unter basischen Bedingungen als *in situ*-Prozeß durchgeführt. Hierzu wurde das Polymer in THF vorgelegt und die Lösung mit dem APTMS und dem TEOS versetzt. Die Lösung wurde dann 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschließend eine 5 N Ammoniak-Lösung langsam dazugetropft. Das Reaktionsgemisch verfärbte sich dabei weiß, es setzte sich jedoch kein Niederschlag ab. Nach vier Stunden wurde die Reaktion abgebrochen und die kolloidale Dispersion in Cyclohexan ausgefällt. Das angefallene Rohprodukt wurde intensiv

mit THF gewaschen, um nicht umgesetztes Polymer vom Polymerkomposit zu entfernen. Die Trocknung des Polymerkomposits erfolgte im Vakuum bei 50°C.

3.3.3 Synthese der S/HEMA/TEOS-Komposite

Die Versuche wurden nach dem Sol–Gel-Verfahren durchgeführt. Die Ansatzverhältnisse sind in Tabelle 4.4 auf S. 53 aufgelistet. Zur Herstellung des TEOS-Sols wurde die auf den HEMA-Gehalt des Polymeren bezogene Menge TEOS in THF gelöst und mit 1 mol% HCl versetzt. Das Sol wurde 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit einer 10 %-igen Lösung des Polymers in THF vereint. Das Gemisch wurde bis zum Einsetzen der Gelierung weitergerührt und dann in eine Petri-Schale überführt. Das Rohprodukt wurde zur Alterung drei Tage bei Umgebungsbedingungen stehengelassen. Im Anschluß folgte die Trocknung bei 50°C im Vakuum.

3.3.4 Polymerkomposite auf MMT-Basis

Für einen typischen Ansatz wurde eine Lösung des entsprechenden Polymers in THF mit dem APTMS modifizierten MMT versetzt und 30 Minuten bei 50°C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel verdampft. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt mit Aceton extrahiert. Danach erfolgte die Trocknung im Vakuum bei 50°C. Eine Zusammenstellung der durchgeführten Versuche befindet sich in Tabelle 4.6 auf S. 82.

3.3.5 Polymerkomposite auf der Basis von Mg/APTMS-Hybriden

Das Mg/APTMS-Hybrid wurde in einer Dioxanlösung des Polymers dispergiert und das Gemisch 30 Stunden unter Rückfluß gekocht. Danach wurde der Feststoff durch Zentrifugieren abgetrennt, intensiv mit THF gewaschen und bei 50°C im Vakuum getrocknet.

Zusätzlich wurden Versuche mit Ultraschall durchgeführt. Hierfür wurde ein Ultraschallgeber *UP 200 S* der DR. HIELSCHER GMBH mit einer Titansonotrode von 3 mm Durchmesser eingesetzt. Für die Umsetzung wurde das Reaktionsgemisch 30 Sekunden lang dem Ultraschall ausgesetzt, wobei mit einer Amplitudeneinstellung von 80 % gearbeitet wurde. Ein Arbeiten un-

ter Rückflußbedingungen war hier aus technischen Gründen nicht möglich. Auf ein Erhitzen des Ansatzes konnte aber verzichtet werden, da die Verwendung des Ultraschalls einen starken Wärmeeintrag in das Reaktionsgemisch zur Folge hatte. Die Aufarbeitung des Rohprodukts erfolgte analog zu dem oben beschriebenen Verfahren ohne Ultraschall. Eine Zusammenfassung der Experimente befindet sich in Tabelle 4.7 auf S. 87.

3.3.6 Polymerkomposite auf der Basis von MPTMS-Hybriden

Die Polymerkomposite wurden über eine Emulsionspolymerisation hergestellt. Hierfür wurden 40 mg KPS in destilliertem Wasser gelöst und mit 2,5 g einer 20 %-igen, wäßrigen SDS-Lösung versetzt. Zu dieser Lösung wurden 2,5 g des MPTMS-Hybrids, 2,5 g Toluol und 2,5 g des entsprechenden Monomers (BuA, BuMA oder Styrol) gegeben. Eine Liste der Ansätze befindet sich in Tabelle A.6 des Anhangs.

Mit Hilfe von Ultraschall wurde aus dem Reaktionsgemisch eine stabile Emulsion erzeugt und diese 30 Minuten mit Stickstoff gespült. Anschließend wurde für fünf Stunden bei 70°C polymerisiert. Die so erhaltenen Acrylatkomposite wurden in Aceton gefällt, während für die Fällung der Styrolkomposite Methanol verwendet wurde. Alle Komposite wurden intensiv mit THF extrahiert, um verbliebenes Monomer und Homopolymer zu entfernen. TGA- und DSC-Messungen zeigten, daß die Polymerkomposite auf diesem Weg vollständig gereinigt werden konnten. Nach der Extraktion wurden die Polymerkomposite durch Zentrifugieren vom Extrakt getrennt und bei 50°C im Vakuum getrocknet.

3.3.7 *In situ*-Synthese von Polymerkompositen

Alle Versuche wurden in einem 150 mL Doppelwand-Batchreaktor mit Bodenablaß durchgeführt. Die Versuche und Ansatzverhältnisse sind in Tabelle A.7 bis A.10 des Anhangs zusammengefaßt. Bezüglich der Reaktionsführung wurden verschiedene Verfahren untersucht.

NaOH-Verfahren

Die Polymerisationen wurden in Emulsion durchgeführt. Hierzu wurden das MgCl_2 und das KPS in destilliertem Wasser gelöst und die entsprechenden Mengen an Monomer, MPTMS und einer 20 %-igen, wäßrigen SDS-Lösung hinzugegeben. Mit Hilfe von Ultraschall (Amplitude: 80 %, 30 s) wurde eine stabile Emulsion erzeugt und diese 30 Minuten mit Stickstoff gespült. Danach wurde die Emulsion auf 70°C erhitzt und vier Stunden polymerisiert. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde dann begonnen, die Natronlauge langsam hinzuzutropfen. An der Eintropfstelle bildete sich sofort ein weißer Niederschlag. Trotzdem blieb die Emulsion während der gesamten Reaktionszeit stabil.

Zusätzlich wurden Versuche durchgeführt, bei denen die Natronlauge erst am Ende der Polymerisation zugefügt wurde.

MPTMS-Verfahren

Dieses Verfahren wurde ebenfalls in Emulsion durchgeführt. Das MgCl_2 und das KPS wurden in destilliertem Wasser gelöst und die entsprechende Menge an Monomer und einer 20 %-igen, wäßrigen SDS-Lösung hinzugegeben. Anschließend wurde zu dem Ansatz die Natronlauge gegeben, wobei das Magnesium als Hydroxid gefällt wurde. Mit Hilfe von Ultraschall (Amplitude: 80 %, 30 s) war es trotzdem möglich, eine stabile Emulsion zu erzeugen, in der das $\text{Mg}(\text{OH})_2$ fein dispergiert vorlag. Die Emulsion wurde 30 Minuten mit Stickstoff gespült und anschließend vier Stunden bei 70°C polymerisiert. Die Zugabe von MPTMS begann mit Erreichen der Reaktionstemperatur. An der Eintropfstelle bildete sich augenblicklich ein weißer Niederschlag.

Bei der Aufarbeitung der Produkte fielen bei beiden Verfahren zwei Fraktionen an. Im folgenden wird das Produkt aus der Emulsion als Fraktion 1 und das während der Reaktion ausgefallene als Fraktion 2 bezeichnet. Beide Fraktionen wurden durch Zentrifugieren voneinander getrennt. Das Rohprodukt aus Fraktion 1 wurde in Methanol ausgefällt, über eine Filterfritte abgesaugt und intensiv gewaschen. Im Anschluß erfolgte eine Extraktion mit THF, um während der Reaktion entstandenes Homopolymer vom Komposit abzutrennen. Der Feststoff aus Fraktion 2 wurde zur Reinigung ebenfalls mit THF extrahiert. Die so gereinigten Produkte wurden dann bei 50°C im Vakuum getrocknet.

Polymerisationen in Lösung

Das MgCl_2 wurde zusammen mit dem AIBN, MPTMS und Monomer in DMF gelöst. Die Lösung wurde dann 30 Minuten mit Stickstoff gespült. Danach wurde bei 60°C fünf Stunden polymerisiert. In einigen Fällen mußte die Polymerisation aufgrund einer Gelierung vorzeitig abgebrochen werden. Zur Aufarbeitung wurden gelöste Produkte zunächst in Methanol ausgefällt und anschließend mit THF extrahiert. Während der Reaktion angefallene Gele wurden direkt extrahiert. Die gereinigten Produkte wurden bei 50°C im Vakuum getrocknet.

3.4 Charakterisierung der Produkte

Bei der Probencharakterisierung standen die Strukturaufklärung sowie das thermische und mechanische Verhalten im Vordergrund. Als Untersuchungsmethoden wurden FT-IR-Spektroskopie (IR), Röntgendiffraktometrie (XRD), Konfokale Lasermikroskopie (CLSM), Elementaranalyse, Thermogravimetrie (TGA), Differentialkalorimetrie (DSC) und Rheometrie eingesetzt.

FT-IR-Spektroskopie: Zur Aufnahme der Spektren wurde ein FT-IR-Spektrometer *FTS 7000* der Firma BIORAD DIGILAB benutzt. Die Messungen wurden im Photoakustik-Modus (PA) mit einer PA-Meßzelle *Model 300* (MTEC) durchgeführt, wobei Graphit für die Messung des Backgrounds verwendet wurde. Pro Messung wurden 64 Scans bei einer Auflösung von 8 cm^{-1} durchlaufen. Die Vermessung der Proben erfolgte im reinen Zustand als Pulver, Film oder Flüssigkeit.

Röntgendiffraktometrie: Die Aufnahmen der Röntgendiffraktogramme erfolgte mit einem *Stoe STADI P* Pulverdiffraktometer mit Ge-Monochromator. Als Detektor diente ein linearer PSD (*position sensitive detector*). Alle Messungen wurden im Transmissionsmodus durchgeführt, wobei als Wellenlänge die $\text{K}_{\alpha 1}$ -Strahlung von Cu bei $1,540598\text{\AA}$ verwendet wurde.

Konfokale Lasermikroskopie: Für die Aufnahmen wurde ein *DM IRBE* Laser-Scanning-Mikroskop von LEICA mit einem Wasserimmersionsobjektiv verwendet. Die Proben wurden im Reflexions- und Fluoreszenzmodus vermessen. Als Fluoreszenzfarbstoff diente Rhodamin-B, das

aus einer wäßrigen Dispersion auf die Probe aufgebracht wurde. Messungen im Fluoreszenzmodus wurden mit einem HeNe-Laser bei 543 nm durchgeführt. Für die Messungen im Reflexionsmodus wurde die 488 nm Linie eines Ar-Laser verwendet.

Elementaranalyse: Die Zusammensetzung der APTMS modifizierten Silikate wurde über die Elementaranalyse bestimmt. Hierzu diente eine *Vario EL* von ELEMENTAR. Die Messungen erfolgten im CHN-Modus, wobei Acetanilid als Kalibriersubstanz verwendet wurde.

Thermogravimetrie: Thermogravimetrische Untersuchungen wurden mit einer *TGA 850* von METTLER-TOLEDO durchgeführt. Die Kalibrierung des Geräts erfolgte mit Indium und Aluminium als Referenzsubstanzen. Alle Messungen wurden unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt, wobei die Flußrate 50 mL min^{-1} betrug. Die Heizrate betrug 20 K min^{-1} . Zur genauen Bestimmung der einzelnen Abbaustufen wurden die differenzierten Thermogramme verwendet.

Differentialkalorimetrie: Die Bestimmung von Umwandlungstemperaturen und -enthalpien erfolgte mittels Differentialkalorimetrie. Hierfür wurden eine *DSC 30* und *DSC 850* des Herstellers METTLER-TOLEDO verwendet. Die Kalibrierung der Geräte erfolgte mit Indium. Die Messungen wurden standardmäßig unter einer Inertgasatmosphäre von Stickstoff mit einer Flußrate von 50 mL min^{-1} und einer Heizrate von 20 K min^{-1} durchgeführt, wobei ein leerer Aluminiumtigel als Referenz diente. Einige Messungen wurden mit anderen Heizraten durchgeführt. Hierauf wird an den entsprechenden Stellen hingewiesen. Um eine einheitliche thermische Vorgeschichte der Proben zu gewährleisten, wurde der erste Aufheiz-/Abkühlzyklus zum Tempern der Proben genutzt. Die Auswertung erfolgte dann anhand der zweiten Aufheizkurve.

Rheometrie: Als Rheometer wurde ein *Dynamic Analyzer RDA II* des Herstellers RHEOMETRICS SCIENTIFIC verwendet. Die Untersuchungen wurden mit einer Platte-Platte-Geometrie als Oszillationsmessungen durchgeführt. Der Plattendurchmesser betrug dabei 13 mm. Alle Messungen erfolgten als *Frequency Sweep* mit einer Amplitude innerhalb des linear viskoelastischen Bereichs der Proben, welcher zuvor über einen *Amplituden Sweep* bestimmt worden war.

3.5 Bestimmung des Umsatzes an Doppelbindungen

Die Bestimmung der umgesetzten Doppelbindungen spielt bei der Charakterisierung der Hybridmaterialien in Abschnitt 4.2.3 und den daraus hergestellten Polymerkompositen in Abschnitt 4.4 eine zentrale Rolle. Zum einen wird hierüber nachgewiesen, daß die entsprechenden Doppelbindungen einer Polymerisation zugänglich sind. Andererseits ist der Verbrauch dieser Gruppen ein Indiz für die kovalente Bindung zwischen organischer und anorganischer Komponente der Polymerkomposite. Von besonderer Bedeutung ist die Umsatzbestimmung bei der Untersuchung der verschiedenen Initiierungsverfahren mit Hilfe von Initiatoren oder Ultraschall.

Die eigentliche Bestimmung gestaltet sich schwierig, da weder die hergestellten Hybridmaterialien noch die daraus hergestellten Polymerkomposite löslich sind. Eine Ermittlung des Umsatzes über naßchemische Methoden ist daher nicht möglich. Aus diesem Grund wurden die IR-Spektren zur Bestimmung der umgesetzten Doppelbindungen herangezogen. Hierzu wurde die Absorption der C=C-Valenzschwingung bei 1637 cm^{-1} verwendet, wobei die MgO-Bande bei 548 cm^{-1} als Referenz diente. Aus dem Verhältnis dieser beiden Banden bezogen auf das Verhältnis im Ausgangsmaterial wurde der Umsatz ermittelt. Diese Verfahrensweise birgt jedoch verschiedene Fehler. Diese führen zu Ungenauigkeiten, die bei der späteren Interpretation der Ergebnisse berücksichtigt werden müssen. Der größte Fehler entsteht dabei durch die Verwendung der Absorptionsmaxima, statt die Gesamtabsorption zur Bestimmung heranzuziehen. Eine Bestimmung der Fläche der Absorptionsbanden war jedoch aufgrund der Breite der Referenzbande und einer eventuellen Überlagerung mit anderen Banden nicht möglich.

3.6 Bestimmung der Polymergehalte

Ein Schlüssel zum Verständnis von Struktur und Eigenschaften der Polymerkomposite ist die Kenntnis des Polymergehalts. Die Bestimmung erfolgte ausschließlich über die TGA. Dabei wurde vorausgesetzt, daß alle organischen Bestandteile, sei es von den funktionellen Gruppen des Hybrids oder vom Polymer, vollständig abgebaut werden. Der verbleibende Rest entspricht dann dem anorganischen Bestandteil des Komposits.

Bei der Verwendung von funktionalisierten Silikaten als Precursor für die Polymerkomposite

muß beachtet werden, daß diese selbst zu einem bestimmten Anteil aus abbaubaren organischem Material bestehen. Dieser Anteil muß bei der Berechnung der Polymergehalte berücksichtigt werden. Für die Berechnung des Polymergehalts wurde daher folgende Gleichung benutzt:

$$\langle \text{Polymer} \rangle = \text{Komposit}_{\text{org}} - \frac{\text{Komposit}_{\text{anorg}} \cdot \text{Hybrid}_{\text{org}}}{\text{Hybrid}_{\text{anorg}}} \quad (3.1)$$

mit $\langle \text{Polymer} \rangle$: Polymergehalt des Komposits [Gew.-%]
 $\text{Komposit}_{\text{org}}$: organischer Anteil im Polymerkomposit [Gew.-%]
 $\text{Komposit}_{\text{anorg}}$: anorganischer Anteil im Polymerkomposit [Gew.-%]
 $\text{Hybrid}_{\text{org}}$: organischer Anteil im Hybridmaterial [Gew.-%]
 $\text{Hybrid}_{\text{anorg}}$: anorganischer Anteil im Hybridmaterial [Gew.-%]

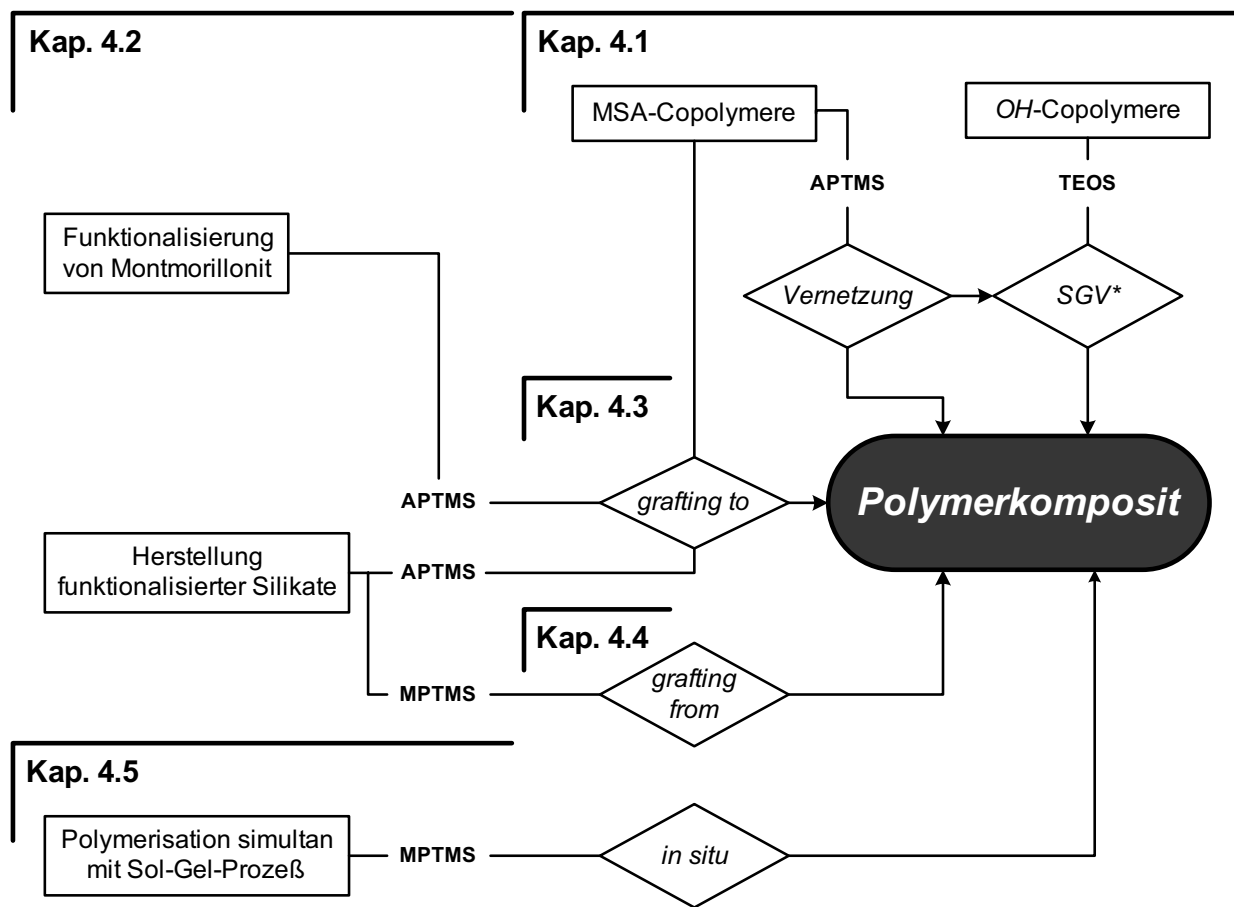
Um die so erhaltenen Ergebnisse für die verschiedenen eingesetzten Monomere vergleichen zu können, müssen sie bezüglich der Molmassen bereinigt werden.

$$\langle \text{Monomersegmente} \rangle = \frac{\langle \text{Polymer} \rangle}{100 \cdot M_{\text{Monomer}}} \cdot 1000 \quad (3.2)$$

mit $\langle \text{Monomersegmente} \rangle$: Stoffmenge der in polymerer Form gebundenen
 Monomere pro Gramm Komposit in [mmol g⁻¹]
 $\langle \text{Polymer} \rangle$: Polymergehalt des Komposits in [Gew.-%]
 M_{Monomer} : Molmasse des verwendeten Monomers in [g mol⁻¹]

Kapitel 4

Ergebnisse und Diskussion



* Sol-Gel-Verfahren

Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der in dieser Arbeit untersuchten Synthesemöglichkeiten kovalenter Polymerkomposite.

Eines der Hauptziele der vorliegenden Arbeit bestand in der Herstellung kovalenter Polymerkomposite. Hierzu wurden verschiedene der in Kapitel 2 vorgestellten Syntheseverfahren untersucht. Die auf diesem Weg hergestellten Polymerkomposite wurden anschließend mit unterschiedlichen analytischen Methoden charakterisiert, wobei die Strukturaufklärung mit Hilfe

von FT-IR, XRD, CLSM und Rheometrie erfolgte. Zur Charakterisierung des thermischen Verhaltens wurden die Produkte in der TGA und DSC untersucht.

Im folgenden wird zunächst die Synthese von Polymerkompositen ausgehend von funktionalisierten Polymeren diskutiert. In diesen Versuchen erfolgt der Aufbau der anorganischen Komponente direkt am Polymer mittels anorganischer Precursor-Verbindungen, die über den Sol-Gel-Prozeß umgesetzt werden. Die anorganische Komponente bildet dabei gemeinhin amorphe Strukturen.

Ein anderer Ansatz befaßt sich mit der Verwendung von organisch funktionalisierten Schichtsilikaten für die Synthese der Polymerkomposite. Als Ausgangsmaterial dienten hierfür sowohl einfaches Montmorillonit als auch eigens hergestellte Hybridmaterialien mit Schichtstruktur. Abschnitt 4.2 befaßt sich zunächst mit der Funktionalisierung bzw. Synthese dieser Schichtsilikate. In Abschnitt 4.3 und 4.4 wird anschließend die Umsetzung dieser Silikate nach dem *grafting to* und *grafting from* Verfahren diskutiert. Aufgrund der Unlöslichkeit dieser Silikate handelt es sich bei beiden Verfahren um heterogene Prozesse. Um die daraus entstehenden präparativen Probleme zu umgehen, wurde die Herstellung des organisch funktionalisierten Hybridmaterials und die nachfolgende Umsetzung zum Polymerkomposit in ein *in situ* Verfahren übertragen. Die Diskussion der Ergebnisse erfolgt in Abschnitt 4.5. Eine schematische Übersicht über die durchgeführten Versuche befindet sich in Abbildung 4.1.

4.1 Polymerkomposite auf der Basis amorpher Silikate

4.1.1 S/MSA-TEOS-Polymerkomposite

Die Verwendung von 3-(Aminopropyl)trimethoxysilan (APTMS) ermöglicht es, geeignete Polymere sowohl mit anorganischen Precursor-Gruppen zu modifizieren als auch direkt mit anorganischen Partikeln zu Polymerkompositen umzusetzen. Durch die Verwendung von APTMS als bifunktionellen Reaktanten ergeben sich nach Abschnitt 2.2.2 grundsätzlich drei Synthesewege zur Herstellung der Polymerkomposite:

1. Funktionalisierung des Polymers und anschließende Umsetzung zum Polymerkomposit.

Tabelle 4.1: Durchgeführte Versuche zur Modifikation von MSA-Copolymeren mit APTMS.

Polymer	Verhältnis MSA:APTMS				Polymer	Verhältnis MSA:APTMS			
S/MSA-14	1:1	1:0,5	–	–	MMA/MSA-5	1:1	–	–	–
S/MSA-16	1:1	1:0,5	1:0,1	–	MMA/MSA-24	–	1:0,1	1:0,06	–
S/MSA-24	–	–	1:0,1	1:0,06					
S/MSA-32	–	–	–	1:0,05					
S/MSA-49	–	–	1:0,1	1:0,03					

2. Modifikation des Polymers bei simultaner Synthese der anorganischen Komponente.
3. Synthese APTMS funktionalisierter anorganischer Partikel und die anschließende Umsetzung mit geeigneten Polymeren.

In diesem Abschnitt werden zunächst die beiden ersten Verfahren besprochen. In Abschnitt 4.3 erfolgt dann die Diskussion der Ergebnisse zu Polymerkompositen, die nach dem dritten Verfahren hergestellt wurden.

Funktionalisierung von MSA-Copolymeren mit APTMS

Für die Modifikationsversuche wurden S/MSA- und MMA/MSA-Copolymere mit unterschiedlichen MSA-Gehalten verwendet. Es zeigte sich, daß es trotz absoluter Bedingungen mit steigendem MSA-Gehalt des Copolymers und steigendem APTMS-Gehalt zu einer immer stärkeren Vernetzung der Proben kam. In extremen Fällen fiel vernetztes Polymer bereits direkt bei der Zugabe des APTMS aus. Hier macht sich die hohe Reaktivität zwischen dem MSA und der Aminogruppe des APTMS bemerkbar. Um die Vernetzungsreaktion weitestgehend zu unterdrücken, wurden sukzessive die Gehalte der beiden Reaktanten im Ansatz verringert. Tabelle 4.1 faßt die durchgeführten Versuche zusammen.

Der Vorgang der Vernetzung läßt sich anhand der IR-Spektren gut erkennen. Abbildung 4.2 zeigt das typische Produktspektrum eines mit APTMS vernetzten S/MSA-Copolymers. Wie zu erwarten, hat die Aminogruppe des APTMS den MSA-Ring nucleophil geöffnet. Das so entstandene Amid ist an den beiden Amidschwingungen bei 1650 cm^{-1} (Amid I) und 1540 cm^{-1}

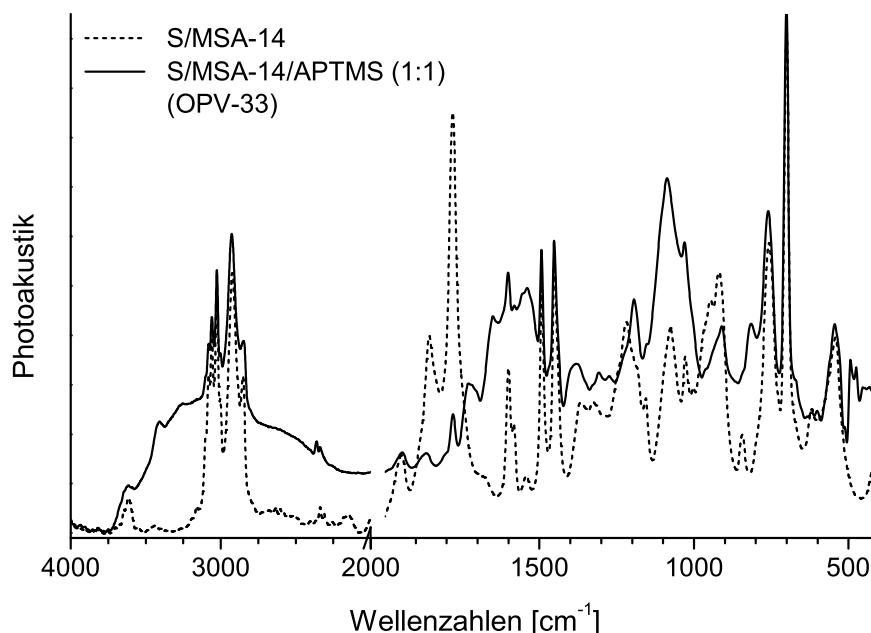
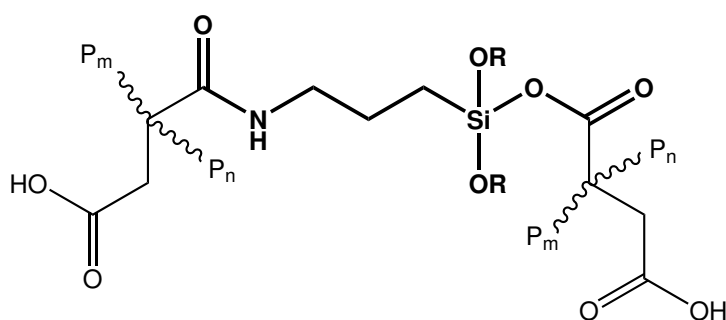


Abbildung 4.2: Vergleich der FT-IR-Spektren eines APTMS-funktionalisierten S/MSA-Copolymers (OPV-33) mit dem Ausgangspolymer.

(Amid II) zu erkennen. Gleichzeitig hat die Intensität der symmetrischen und asymmetrischen Carbonylschwingung bei 1782 cm^{-1} und 1860 cm^{-1} stark abgenommen. An ihre Stelle ist eine neue Carbonylbande bei 1725 cm^{-1} getreten, die von der während der Reaktion entstandenen Carboxygruppe hervorgerufen wird. Die charakteristische Carbonyl-Doppelbande des Alkyl-Succinimids (1760 cm^{-1} , 1690 cm^{-1}) [130] ist nicht zu erkennen. Dafür erscheint bei 3410 cm^{-1} die N-H-Valenzschwingung des Amids. Dies bedeutet, daß die abschließende Cyclisierung zum Imid nicht stattgefunden hat.

Daß die Reaktion zwischen Aminogruppe und MSA-Ring auf der Stufe des sekundären Amids stehenbleibt, läßt sich auch mit der breiten OH-Bande der Carboxygruppe zwischen 2500 cm^{-1} und 3800 cm^{-1} belegen. Zusätzlich muß jedoch berücksichtigt werden, daß es zu einer partiellen Hydrolyse der Methoxysilylgruppen durch die Carbonsäure kommt, die im weiteren Verlauf zur Veresterung der beiden Gruppen führt. Dies erklärt die starke Vernetzung der Proben. Abbildung 4.3 veranschaulicht die Vernetzung über APTMS-Brücken. Auf die Veresterung weisen auch die entsprechenden Schwingungsbanden des Esters bei 1277 cm^{-1} und 1309 cm^{-1}



R: H, CH₃, C-

Abbildung 4.3: Vernetzung von MSA-Copolymeren über APTMS-Brücken.

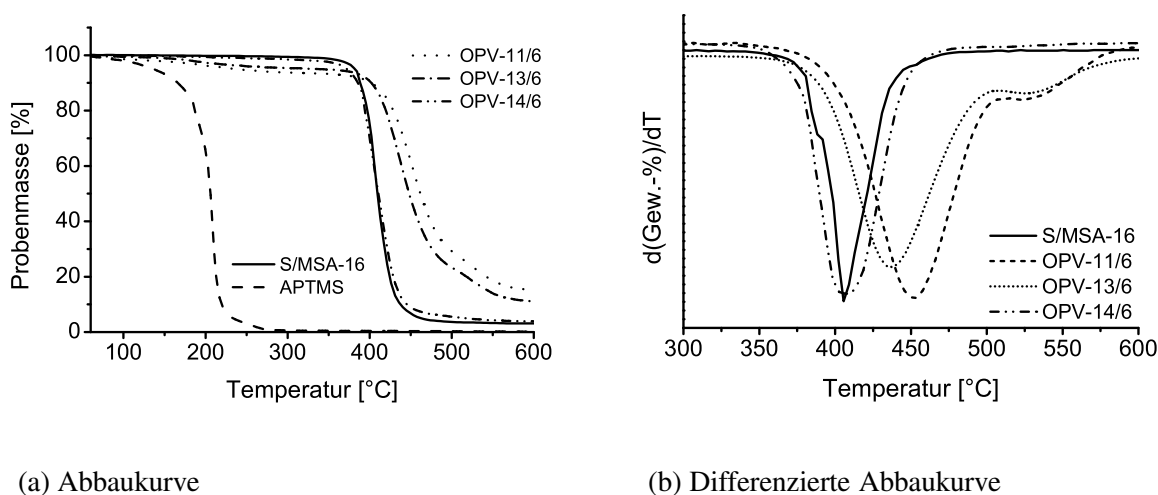


Abbildung 4.4: Thermischer Abbau von S/MSA/APTMS-Kompositen, vgl. a. Tabelle 4.2.

hin. Zusätzlich ist eine Abnahme in der Intensität der Si–OCH₃-Schwingung bei 815 cm⁻¹ zu beobachten.

Abbildung 4.4 zeigt das Abbauverhalten von S/MSA-16, das mit verschiedenen Mengen an APTMS modifiziert wurde. Es ist zu erkennen, daß die Proben nach der Modifikation nicht mehr vollständig abgebaut werden. Hauptbestandteil des Rückstandes ist dabei SiO₂. Dieses Verhalten kann nicht allein der Anwesenheit von Silicium zugerechnet werden, sondern muß auch mit den „Bindungsverhältnissen“ des Siliciums zusammenhängen. Vergleichsuntersuchungen mit APTMS zeigen, daß dieses bei 209°C komplett abgebaut wird, also kein SiO₂ gebildet wird. Dies läßt darauf schließen, daß bereits im modifizierten Polymer SiO₂-Einheiten vorliegen, die nach

Tabelle 4.2: Zusammenfassung der Daten aus der thermischen Analyse für einige ausgesuchte MSA/APTMS-Modifikate.

Probe	MSA:APTMS	Abbaustufen		T_G	Probe	MSA:APTMS	Abbaustufen		T_G
		°C	°C				°C	°C	
S/MSA-16		406		133	S/MSA-14		415		133
OPV-14	1:0,1	408		137	OPV-32	1:0,5	426	512	165
OPV-13	1:0,5	437	529	169	OPV-33	1:1	431	512	189
OPV-11	1:1	452	529	196					

dem Abbau des Polymers als Rückstand verbleiben. Das IR-Spektrum in Abbildung 4.2 liefert ebenfalls Hinweise auf die Existenz solcher SiO_2 -Cluster. So sind im Bereich $< 500\text{ cm}^{-1}$ einige neue Banden zu sehen, die auf Si–O–Si-Schwingungen zurückzuführen sind.

Mit der Erhöhung des APTMS-Gehalts im Ansatz steigt die Menge an Rückstand, die nach dem thermischen Abbau verbleibt. Außerdem ist eine Zunahme der Abbautemperatur zu beobachten, s. Abbildung 4.4 (b). Die Anwesenheit des Silikatgerüsts führt demnach zu einer Verbesserung der thermischen Stabilität. Die Differenz in den Abbaustufen beträgt dabei bis zu 46°C , s. Tabelle 4.2.

Bei hohen APTMS-Gehalten tritt eine weitere Abbaustufe oberhalb von 510°C auf, wobei der Masseverlust allerdings nur gering ist. Dies muß auf den Einfluß des Silikatnetzwerks zurückgeführt werden. Mit zunehmendem APTMS-Gehalt im Reaktionsansatz wachsen die anorganischen Domänen und es kann zum partiellen Einschluß von Polymersegmenten innerhalb dieser Domänen kommen. Bestandteile, die innerhalb solcher Kavitäten abgebaut werden, können erst dann entweichen, wenn sie entweder klein genug sind, um durch die Poren des Netzwerks zu diffundieren oder wenn die Netzwerkstruktur selbst zerstört wird. Zusätzlich müssen hierbei der Barriere-Effekt der SiO_2 -Domänen und die Abbaugleichgewichte der Polymere berücksichtigt werden.

In Tabelle 4.2 sind neben den Abbautemperaturen die Glasübergänge der einzelnen Modifikate aufgelistet. Hier zeigt sich ebenfalls eine Abhängigkeit des thermischen Verhaltens vom APTMS-Gehalt. So steigen die Glasübergänge mit dem APTMS-Gehalt. Im Fall von OPV-11 konnte der Glasübergang gegenüber dem einfachen Copolymer um 33°C erhöht werden.

Tabelle 4.3: Durchgeführte Versuche zur *in situ*-Herstellung von S/MSA/TEOS-Polymerkompositen in Lösung.

Probe	MSA-Gehalt	Konz. Polymer	MSA:TEOS	MSA:APTMS	pH
	mol%	Gew.-%			
OPV-51	24	20	1:5	–	sauer
OPV-52	24	20	1:5	1:1	sauer
OPV-53	24	20	1:2	1:0,1	sauer
OPV-54	16	2	1:1,5	1:1	basisch
OPV-61	16	2	1:4	1:1	basisch

Die Ergebnisse zeigen, daß der Charakter der hier besprochenen Proben vom Modifikationsgrad mit APTMS abhängt. Je geringer der Modifikationsgrad ist, desto mehr ähneln die Produkte dem ursprünglichen Copolymer. Mit steigendem APTMS-Gehalt ändert sich das thermische Verhalten. Die Ursache hierfür ist die Vernetzung der Proben, bei der sich anorganische Domänen aus SiO₂-Clustern bilden. Aufgrund ihres Aufbaus und der Eigenschaften müssen die Produkte mit hohen APTMS-Gehalten bereits zu den Polymerkompositen gezählt werden. Allerdings ähneln sie in vielerlei Hinsicht mehr vernetzten Polymeren als Polymerkompositen. Der Übergang vom simplen, vernetzten Polymer zum Polymerkomposit ist dabei fließend und hängt in erster Linie vom Gehalt und der Verteilung der anorganischen Komponente ab.

***In situ*-Synthese von S/MSA/APTMS/TEOS-Kompositen**

Eine einfache Möglichkeit, die SiO₂-Domänen innerhalb APTMS modifizierter Polymere zu vergrößern, besteht in der Umsetzung mit Alkoxysilanprecursoren über den Sol–Gel-Prozeß. Wie im vorangegangenen Abschnitt gezeigt wurde, stellt die schnelle Vernetzung selbst unter absoluten Bedingungen ein Problem dar, da die so erzeugten Produkte nicht mehr löslich sind. Eine nachträgliche Anwendung des Sol–Gel-Verfahrens ist damit nicht praktikabel. Zur Lösung des Problems wurde versucht, den Sol–Gel-Prozeß simultan mit der Modifikation des S/MSA durchzuführen. Hierzu wurden verschiedene S/MSA-Copolymere in Gegenwart von APTMS und TEOS umgesetzt. Tabelle 4.3 faßt die Ansatzverhältnisse und Reaktionsbedingungen zusammen.

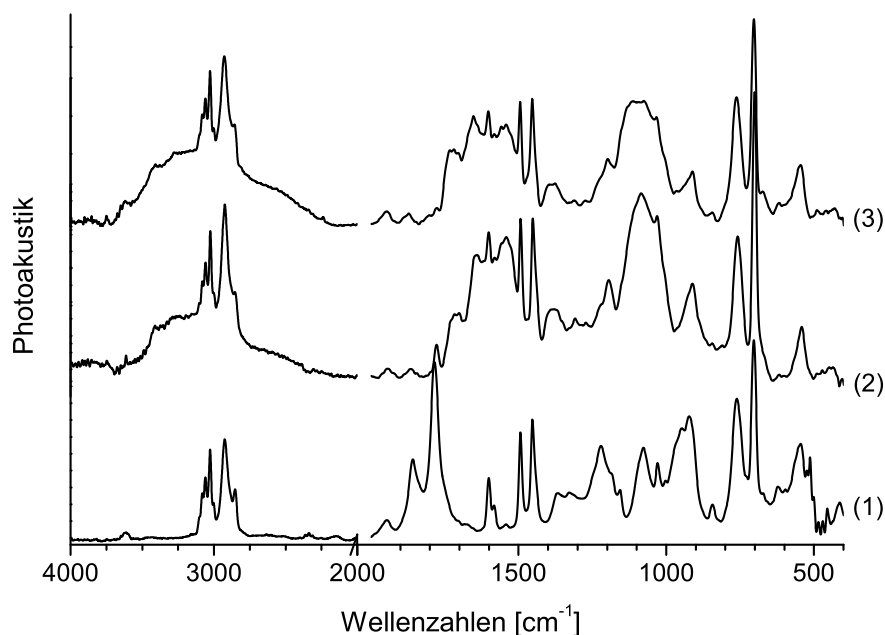


Abbildung 4.5: FT-IR-Spektren von S/MSA/APTMS/TEOS-Kompositen. (1) S/MSA-16, (2) S/MSA-16 + APTMS (1:1), OPV-11, (3) S/MSA-16 + APTMS + TEOS (1:1:4), OPV-61. Die Verhältnisangaben bezüglich des Polymeren beziehen sich auf den MSA-Gehalt.

Abbildung 4.5 zeigt das IR-Spektrum eines S/MSA/APTMS/TEOS-Komposits, das unter basischen Bedingungen hergestellt wurde (3). Zusätzlich sind die Spektren des zugrunde liegenden S/MSA-Copolymers (1) und dem APTMS-modifizierten Copolymer (2) wiedergegeben. Das Spektrum des mit TEOS umgesetzten Produkts (3) unterscheidet sich nur geringfügig von dem des einfachen APTMS-Komposits (2). Die ursprünglich im Polymer vorliegenden MSA-Gruppen sind durch die Reaktion mit dem APTMS fast quantitativ in das entsprechende Amid überführt worden. In dem Bereich zwischen 1150 cm^{-1} und 1100 cm^{-1} ist es zu einer geringfügigen Verbreiterung der Absorptionsbande gekommen. Dies könnte auf zusätzliche Si-O-Gruppen aus einem TEOS-Netzwerk schließen lassen. Allerdings fehlen die für ein solches Netzwerk charakteristischen Absorptionsbanden bei 960 cm^{-1} , 800 cm^{-1} , 615 cm^{-1} bis 590 cm^{-1} und 470 cm^{-1} bis 430 cm^{-1} . Die Absorptionsbande der OH-Valenzschwingung zeigt im Vergleich zum Spektrum des einfachen APTMS-Komposits (2) ebenfalls keine Änderung. Es muß daher davon ausgegangen werden, daß das TEOS kaum mit den Methoxysilylgruppen des

Tabelle 4.4: Umsetzungen von S/HEMA-Copolymeren mit TEOS nach dem Sol-Gel-Verfahren unter aciden Bedingungen. Verhältnis HEMA:TEOS = 1:5.

Probe	HEMA-Gehalt	Gelzeit	T_G	Abbautemperatur	TGA-Rest
	mol%	min	°C	°C	Gew.-%
OPV-50	24	133	109	436	34
OPV-49	36	14	113	438	45
OPV-47	46	4	–	447	50
OPV-48	53	0	–	442	49

APTMS reagiert hat und nur in sehr geringen Mengen in das Polymerkomposit eingebaut wurde. Das gleiche Verhalten wurde bei den Versuchen mit den MMA/MSA-Copolymeren beobachtet.

Der geringe Einbau des TEOS in das Polymerkomposit ist unerwartet, da unter den gewählten Reaktionsbedingungen Hydrolyse und Kondensation bei den verwendeten Alkoxysilanen in der Regel schnell verlaufen. Daß die gewünschte Reaktion trotzdem nicht stattfindet, könnte mit der sehr schnellen Vernetzungsreaktion zwischen MSA-Gruppen und dem APTMS zusammenhängen. Verläuft diese schneller als die Kondensation mit dem TEOS, wird zunächst ein mit APTMS vernetztes Polymerkomposit gebildet, wie es im vorangegangenen Abschnitt diskutiert wurde. Im Verlauf der Reaktion muß das TEOS dann an den sterisch anspruchsvollen Netzpunkten mit den verbleibenden Methoxysilylgruppen des APTMS reagieren. Außerdem muß berücksichtigt werden, daß die Größe des dort wachsenden SiO_2 -Netzwerks aus sterischen Gründen begrenzt ist. Hohe Vernetzungsgrade wirken sich zusätzlich negativ auf die Reaktionskinetik aus, da der Transport des TEOS an die Reaktionszentren zu einem diffusionskontrollierten Prozeß wird. Dabei ist zu berücksichtigen, daß mit fortschreitender Reaktionszeit das TEOS oligomere Cluster bildet und deren Diffusionskoeffizienten mit wachsender Clustergröße sinken.

4.1.2 S/HEMA-TEOS-Polymerkomposite

Wie gezeigt werden konnte, stellt die Verwendung von APTMS bei der *in situ*-Herstellung von Polymerkompositen aus TEOS und MSA-Copolymeren ein Problem dar. Dies hängt mit den ausgeprägten Vernetzungseigenschaften des APTMS zusammen, die zu einer schnellen Vernet-

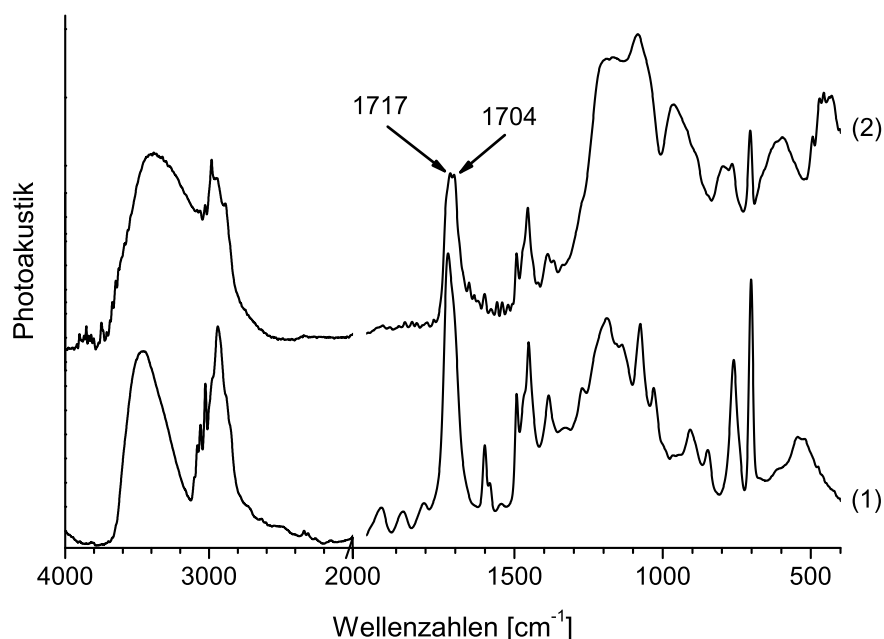


Abbildung 4.6: Vergleich der FT-IR-Spektren eines (1) S/HEMA-Copolymeren (OPTP-40, HEMA-Gehalt: 46 mol%) und (2) dem entsprechenden S/HEMA/TEOS-Komposit (OPV-47).

zung des Polymers führen und dadurch die Kondensation zwischen APTMS und TEOS fast vollständig unterdrücken. Ziel muß es daher sein, die Vernetzungsgeschwindigkeit gegenüber der Hydrolyse/Kondensation des Alkoxids möglichst weit zu reduzieren. Die in Abschnitt 2.2 vorgestellte Umsetzung von Tetraalkoxysilanen mit Hydroxy-funktionalisierten Polymeren stellt eine Möglichkeit dar, dieses Problem zu lösen. Zu diesem Zweck wurden S/HEMA-Copolymere mit verschiedenen HEMA-Gehalten hergestellt und anschließend über das Sol–Gel-Verfahren mit TEOS umgesetzt. Tabelle 4.4 faßt die Versuche zusammen.

Abbildung 4.6 zeigt die IR-Spektren eines S/HEMA/TEOS-Komposits und des Ausgangspolymers im Vergleich. Auffällig sind eine Reihe neuer Schwingungsbanden im Fingerprintbereich des Polymerkomposit-Spektrums, die auf das gebildete SiO₂-Netzwerk hinweisen. Dies sind im einzelnen die Absorptionsbanden im Bereich zwischen 425 cm⁻¹ und 500 cm⁻¹, bei 550 cm⁻¹, 800 cm⁻¹ und 965 cm⁻¹. Zusätzlich sind starke Si–O-Valenzschwingungen zwischen 1 050 cm⁻¹ und 1 200 cm⁻¹ zu erkennen.

Die Intensität der OH-Valenzschwingung hat gegenüber dem Vergleichspolymer (1) zuge-

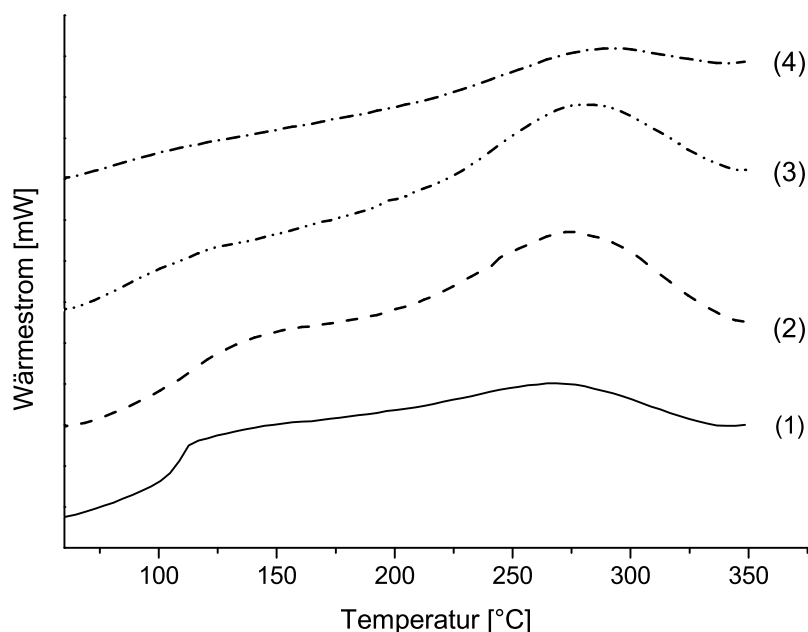


Abbildung 4.7: DSC-Kurven verschiedener S/HEMA/TEOS-Komposite. (1) OPV-50, (2) OPV-49, (3) OPV-47, (4) OPV-48. Steigender HEMA-Gehalt der eingesetzten Copolymere in der Reihenfolge von (1) bis (4), Zusammensetzungen s. Tabelle 4.4.

nommen. Ursache sind hierfür die zusätzlichen Silanolgruppen aus dem SiO_2 -Netzwerk. Das Maximum der Absorption ist um 74 cm^{-1} von 3470 cm^{-1} nach 3396 cm^{-1} verschoben, was auf eine Zunahme der Wasserstoffbrücken schließen läßt. Der Einfluß der Wasserstoffbrücken ist auch an der Schwingungsbande der Carbonylgruppe zu erkennen, die in eine Doppelbande bei 1717 cm^{-1} und 1704 cm^{-1} aufspaltet. Der beobachtete Effekt nimmt dabei mit dem SiO_2 -Gehalt des Polymerkomposits zu. Die Carbonylbande des einfachen Copolymers liegt im Vergleich dazu bei 1724 cm^{-1} .

Das Einführen anorganischer Domänen innerhalb des Polymers führt zu einer weitreichenden Immobilisierung der Polymersegmente. Wie in Abbildung 4.7 zu sehen ist, steigen die Glasübergänge der Polymerkomposite mit zunehmendem SiO_2 -Gehalt. So weist OPV-50 (1) mit 24 mol% HEMA im Polymer einen Glasübergang von 109°C und OPV-49 (2) mit 36 mol% HEMA einen von 113°C auf. Im Vergleich dazu besitzen die hergestellten HEMA-Copolymere unabhängig vom HEMA-Gehalt einen Glasübergang bei 105°C . Die Ableitung der DSC-Kurven deutet darauf hin, daß es bei den Proben mit den höheren TEOS- bzw. HEMA-Gehalten (OPV-47 bis OPV-49) einen weiteren Glasübergang bei 245°C gibt. Allerdings liegt dieser im Bereich eines endo-

thermen Peaks, der sich über einen Bereich von etwa 225–350°C erstreckt. Untersuchungen in der TGA weisen darauf hin, daß bei diesen Temperaturen bereits erste Abbaureaktionen und nachträgliche Kondensationsreaktionen im SiO₂-Netzwerk stattfinden.

Neben dem Anteil der anorganischen Komponente im Polymerkomposit muß auch die Rolle des HEMA-Gehalts im Ausgangspolymer berücksichtigt werden. Über die HEMA-Gruppen findet die Vernetzung mit dem SiO₂-Netzwerk statt, so daß mit steigendem HEMA-Gehalt der Vernetzungsgrad zunimmt. Dies spiegelt sich ebenfalls in der Zunahme der Glasübergänge und der Abnahme der Gelzeiten wieder, s. Tabelle 4.4. Außerdem nimmt die Intensität der Glasübergänge mit steigender Vernetzung ab. Bei den Proben mit den höchsten HEMA-Gehalten (OPV-47 und OPV-48) ist der untere Glasübergang nicht mehr vorhanden, während der obere nur noch schwach in der Ableitung der DSC-Kurven zu erkennen ist.

Die Existenz von zwei Glasübergängen bei den Polymerkompositen weist auf zwei unterschiedliche Domänen hinsichtlich des Polymers hin. Eine, in der die Polymersegmente relativ frei beweglich sind und eine andere, in der die Beweglichkeit stark behindert ist. Der erste Glasübergang muß dem beinahe ungestörten Polymer zugeordnet werden, da einerseits die Anhebung im Vergleich zum einfachen Copolymer nur gering ist und zweitens dieser Glasübergang bei höheren Vernetzungsgraden verschwindet. Die geringfügige Zunahme der Glastemperatur kann dabei sowohl mit Änderungen des freien Volumens durch die anorganische Komponente als auch mit zusätzlichen Wasserstoffbrücken zwischen freien Silanolgruppen und den Carbonylfunktionen des Polymers zusammenhängen. Die Zuordnung des zweiten Glasübergangs fällt schwer, zumal bei diesen Temperaturen bereits Masseverluste auftreten und damit Strukturänderungen zu berücksichtigen sind. Es ist aber denkbar, daß dieser Glasübergang von Polymersegmenten verursacht wird, die in den anorganischen Domänen eingeschlossen oder an deren Oberflächen gebunden sind.

Untersuchungen zum Abbauverhalten zeigen, daß die Polymerkomposite gegenüber den einfachen Copolymeren eine verbesserte thermische Stabilität aufweisen. Wie in Abbildung 4.8 zu sehen ist, setzt der thermische Abbau der HEMA-Copolymere mit steigendem HEMA-Gehalt früher ein. Dies ist verständlich, da aus thermischer Sicht HEMA aufgrund der Estergruppe eine geringere Stabilität aufweist als das Comonomer Styrol. Bei den Polymerkompositen dreht

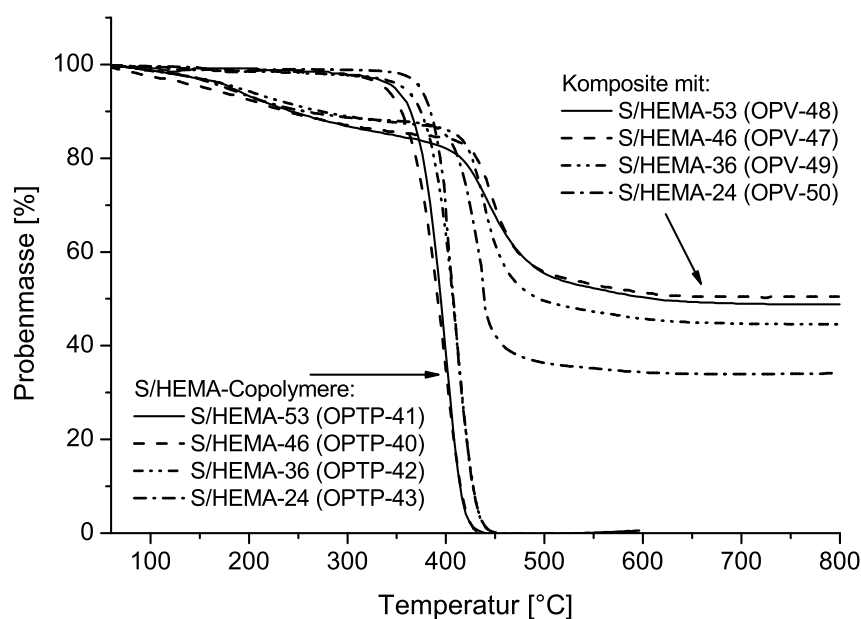


Abbildung 4.8: Thermischer Abbau der S/HEMA/TEOS-Komposite und der entsprechenden S/HEMA-Copolymere.

sich dieser Trend um. Hier steigt die thermische Stabilität mit dem HEMA- und TEOS-Gehalt. Im Vergleich zu den Copolymeren ist die Hauptabbaustufe bei den Polymerkompositen um 30–40°C zu höheren Temperaturen verschoben. Dies ist in erster Linie auf den in Abschnitt 2.2 beschriebenen Barriere-Effekt der anorganischen Komponente zurückzuführen.

Alle Polymerkomposite zeigen einen geringen Masseverlust zwischen 100°C und 350°C. Hierbei handelt es sich um niedermolekulare Nebenprodukte wie Wasser und Methanol, die bei nachträglichen Kondensationsreaktionen im SiO₂-Netzwerk abgespalten werden. Insgesamt läßt sich feststellen, daß der Rückstand in der TGA mit dem TEOS-Gehalt im Ansatz steigt. Eine Zusammenstellung der Abbaustufen und anorganischen Gehalte findet sich in Tabelle 4.4 auf Seite 53.

4.2 Herstellung funktionalisierter Silikate als Precursor für Polymerkomposite

Neben dem direkten Aufbau der anorganischen Komponente am Polymer besteht auch die Möglichkeit, ausgehend von einer anorganischen Verbindung durch *grafting to* oder *grafting from*

Polymerkomposite herzustellen. Von Interesse ist hierbei die Verwendung von Schichtsilikaten als Ausgangsmaterial, da sie zum einen aufgrund ihrer Struktur zu besonderen Eigenschaften der Produkte führen und andererseits in einer großen Vielfalt natürlich vorkommen und auch synthetisiert werden können. Dieser Abschnitt befaßt sich zunächst mit der Herstellung organisch funktionalisierter Schichtsilikate. Dabei wird sowohl die Modifikation von Montmorillonit als einem natürlich vorkommenden Schichtsilikat als auch die Synthese organisch funktionalisierter Hybridmaterialien mit Schichtstruktur beschrieben. Die Diskussion der auf diesen Silikaten beruhenden Polymerkomposite erfolgt anschließend in Abschnitt 4.3 und 4.4.

4.2.1 Modifikation von Montmorillonit mit APTMS

Montmorillonit (MMT) ist aufgrund der in Abschnitt 2.2.4 beschriebenen Eigenschaften und guten Verfügbarkeit ein vielgenutzter Werkstoff. Aus diesen Gründen besteht seit einigen Jahren ein reges Interesse, MMT in Polymerkompositen einzusetzen. Präparativ wird hierfür ein organisch modifizierter MMT verwendet. Die Modifikation erfolgt überwiegend über alkylierte Ammoniumsalze. Bei der Verarbeitung in der Schmelze (Blenden, Extrudieren etc.) werden häufig zusätzlich Copolymere als Verträglichkeitsvermittler zugesetzt. Die Phasenvermittlung zwischen den Komponenten dieser Kompositmaterialien beruht grundsätzlich auf physikalischen Wechselwirkungen. Sie zählen daher zu den Typ II-Polymerkompositen. Durch die Einführung kovalenter Bindungen zwischen organischer und anorganischer Komponente sollte dagegen eine verbesserte Phasenanbindung resultieren, die sich in den Eigenschaften der Produkte niederschlägt. Als Kupplungsreagenz wurde APTMS verwendet, mit dem zunächst das MMT modifiziert wurde. Die so gewonnenen Modifikate wurden dann über polymeranaloge Reaktionen nach dem *grafting to* Verfahren zu Polymerkompositen umgesetzt. Die Diskussion dieser Polymerkomposite erfolgt in Abschnitt 4.3.1.

Für die Modifikation von Montmorillonit mit APTMS wurden verschiedene Reaktionsbedingungen getestet. Ziel war es, möglichst hohe Funktionalisierungsgrade zu erhalten, um später für die polymeranalogen Umsetzungen genügend reaktive Gruppen zur Verfügung zu haben.

Hydrolyse und Kondensation von Alkoxysilanen sind stark pH-abhängig [66]. Aus diesem Grund war auch die pH-Abhängigkeit bei der Funktionalisierung des MMT mit APTMS von

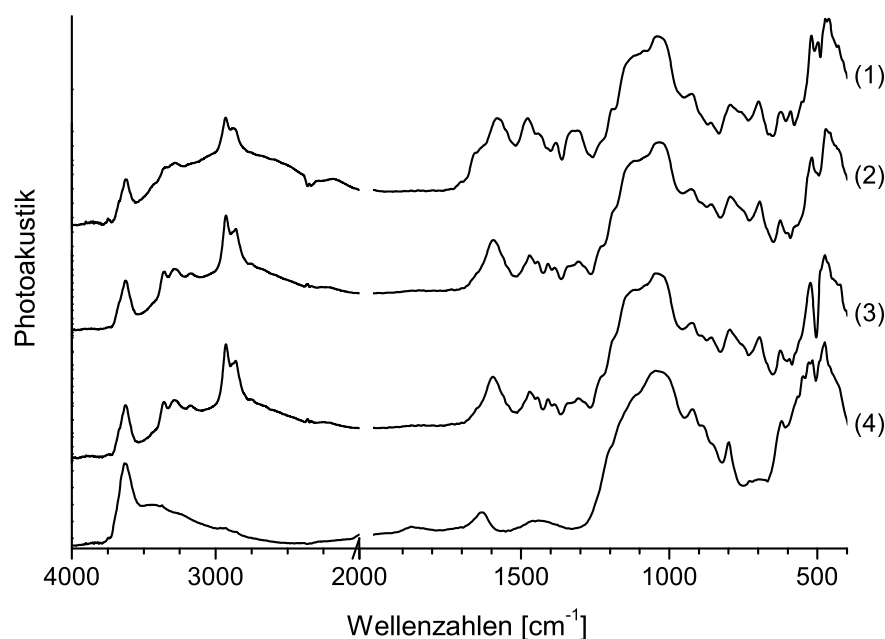


Abbildung 4.9: FT-IR-Spektren von APTMS funktionalisiertem MMT. Lösungsmittel: THF/Wasser (2/1). Modifikation unter (1) sauren, (2) neutralen, (3) alkalischen Bedingungen. (4) unmodifiziertes MMT.

besonderem Interesse. Zusätzlich wurde der Einfluß des verwendeten Lösungsmittels und der Reaktionszeit untersucht. Als Lösungsmittel wurden Wasser, Aceton, THF, Isopropanol und Methanol verwendet. Des weiteren wurden 2:1-Gemische von Aceton/Wasser und THF/Wasser als Lösungsmittel untersucht. Die Reaktionen wurden unter sauren Bedingungen durchgeführt. Speziell zur Untersuchung der pH-Abhängigkeit wurden die Versuche in Aceton, Aceton/Wasser und THF/Wasser zusätzlich unter basischen und neutralen Bedingungen durchgeführt.

Unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel und dem pH-Wert wurde in allen Fällen APTMS funktionalisiertes MMT erhalten. In Abbildung 4.9 sind die IR-Spektren der Modifikate wiedergegeben, die in einem THF/Wasser-Gemisch erzeugt wurden. Deutlich sind die neuen Absorptionsbanden zu erkennen, die von dem auf der MMT-Oberfläche kondensierten APTMS verursacht werden. Neben den Schwingungsbanden des Alkylrestes in den Bereichen zwischen 2950 cm^{-1} und 2800 cm^{-1} und 1470 cm^{-1} bis 1430 cm^{-1} sind die der Aminogruppen von Bedeutung. Bei 3360 cm^{-1} und 3290 cm^{-1} liegen die asymmetrische und symmetrische NH_2 -Valenzschwingung. Zusätzlich sind bei 1590 cm^{-1} und 1480 cm^{-1} die Deformationsschwingun-

gen der Aminogruppe zu sehen.

Ein Einfluß des pH-Wertes auf die entstehenden Produkte ist nicht ersichtlich. Die Probe, die unter sauren Bedingungen hergestellt wurde (Abbildung 4.9 (1)), zeigt zwar eine Verbreiterung der entsprechenden Aminbanden, dies kann aber mit einer nicht vollständigen Neutralisation des Produkts bei der abschließenden Aufarbeitung zusammenhängen, so daß einige Aminogruppen in ihrer protonierten Form vorliegen. Die Überlagerung der Absorptionsbanden von protonierter und unprotonierter Form führt zu der beobachteten Bandenverbreiterung.

In allen Spektren ist eine schwache OH-Absorption zu sehen. Im Fall des unbehandelten MMT (Abbildung 4.9 (4)) wird diese von adsorbierten Wassermolekülen verursacht. Weiterführende Untersuchungen in der TGA zeigen einen Masseverlust von etwa 4 Gew.-% bei 80°C, der auf die Abgabe dieses Wassers zurückzuführen ist. Im Vergleich zum unbehandelten MMT liegt die OH-Absorption bei den Modifikaten bei niedrigeren Wellenzahlen. Außerdem zeigt sich eine zusätzliche Verbreiterung, was auf eine Zunahme von Wasserstoffbrücken schließen läßt. Die OH-Bande in den Modifikaten kann daher nicht allein von adsorbiertem Wasser stammen. Aufgrund der sterischen Bedingungen des Trimethoxysilyl-Rests am APTMS ist es wahrscheinlich, daß es sich um nicht kondensierte Silanolgruppen handelt, die bei der Hydrolyse des APTMS gebildet wurden. Auch die Aminogruppen unterliegen einer Assoziation durch Wasserstoffbrücken, wie anhand der Breite der entsprechenden Absorption der NH-Valenzschwingung in Abbildung 4.9 (1-3) zu sehen ist. Die Wasserstoffbrücken können dabei sowohl mit benachbarten Aminogruppen als auch Silanolgruppen gebildet werden.

Montmorillonit zählt zu den Phyllosilikaten. Bezüglich der Modifikation muß daher zwischen der einfachen Kondensation des APTMS auf der Oberfläche des Silikats und einer interkalierenden Kondensation unterschieden werden. Bei einer ausschließlichen Oberflächenmodifikation bleibt der ursprüngliche Schichtabstand im Silikat erhalten, während die Interkalation des APTMS zu einer Schichtaufweitung führt. Im Extremfall kann es durch die Interkalation zu einer Delaminierung der Silikatschichten kommen, wodurch die Schichtstruktur zerstört wird. Die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie in Abbildung 4.10 zeigen, daß in den Modifikaten die Schichtstruktur erhalten bleibt. Allerdings ergibt sich aus der Verschiebung des 001-Reflexes von $7,1^\circ$ ($12,4 \text{ \AA}$) nach $4,4^\circ$ ($20,0 \text{ \AA}$), daß es zu einer beträchtlichen Schichtaufweitung von etwa 8 \AA

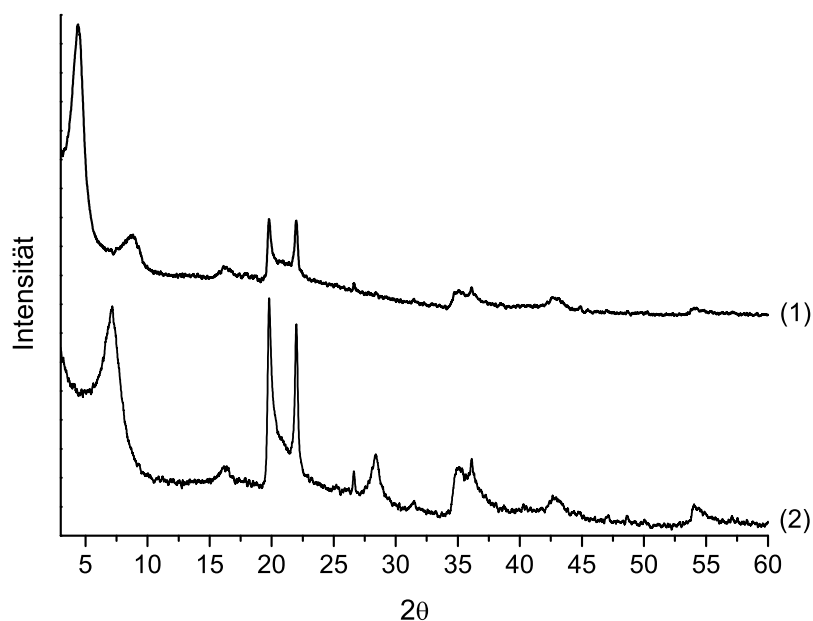


Abbildung 4.10: Röntgendiffraktogramme von (1) APTMS funktionalisiertem MMT und (2) unbehandeltem MMT.

gekommen ist. Das bedeutet, daß das APTMS während der Modifikation des MMT interkaliert wurde. Es besteht auch die Möglichkeit, daß es parallel auch zu einer partiellen Delaminierung gekommen ist. Diese kann jedoch nicht nachgewiesen werden. Zusätzlich zeigt sich ein neuer Reflex bei $8,8^\circ$ ($10,1 \text{ \AA}$), der bisher nicht zugeordnet werden konnte.

Untersuchungen des thermischen Verhaltens bestätigen die Beobachtungen, die bereits bei den IR-Spektren gemacht wurden. Der thermische Abbau in Abbildung 4.11 zeigt neben der kleinen Abbaustufe bei etwa 80°C , bei der die Proben adsorbiertes Wasser verlieren, bei 130°C eine weitere Abbaustufe mit einem geringen Massenverlust von etwa 3 Gew.-%. In der DSC zeigen diese Proben einen exothermen Peak in der ersten Aufheizkurve. Dieses Verhalten ist auf die nachträgliche Kondensation von Silanolgruppen untereinander bzw. mit der MMT-Oberfläche zurückzuführen. Der eigentliche Abbau der APTMS-Funktionen findet in zwei Stufen bei 450°C und 515°C statt. Gegenüber APTMS, das sich bei 209°C zersetzt, konnte damit die thermische Stabilität um etwa 240°C erhöht werden.

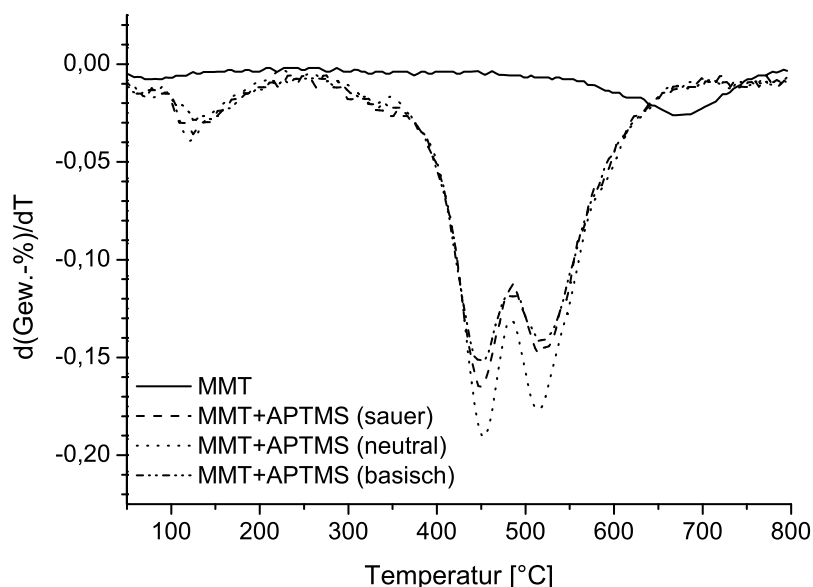
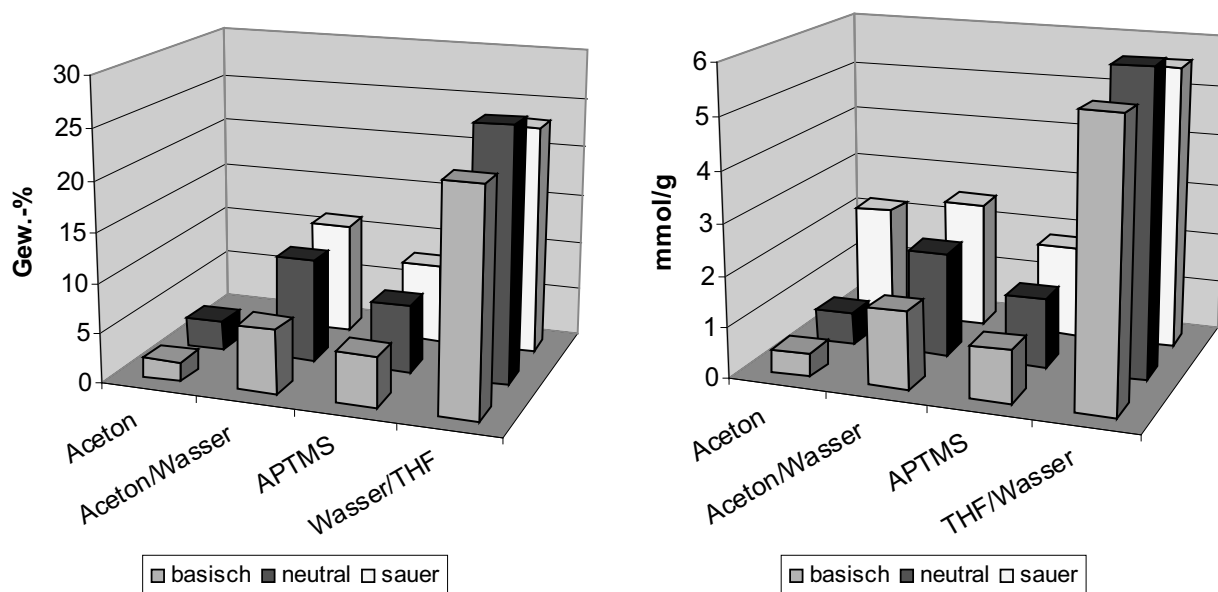


Abbildung 4.11: Thermischer Abbau von APTMS funktionalisiertem MMT, das unter verschiedenen pH-Bedingungen hergestellt wurde.

Einfluß der Reaktionsbedingungen

In Abbildung 4.12 ist der Einfluß der untersuchten Versuchsparemeter auf Modifikationsgrad, Gehalt an Aminogruppen und Hydrolysegrad dargestellt. Obwohl hinsichtlich Hydrolyse und Kondensation des APTMS eine starke pH-Abhängigkeit besteht, wirkt sich der pH-Wert des Reaktionsmediums kaum auf den Gesamtumsatz aus. Dagegen zeigt Abbildung 4.12 eine deutliche Abhängigkeit des Modifikationsgrades vom verwendeten Lösungsmittel. Auffällig ist, daß die höchsten Modifikationsgrade in Anwesenheit von Wasser erzielt wurden. Zusätzliches Wasser, das durch Zugabe von NaOH bzw. HCl bei den Versuchen in Aceton und APTMS vorlag, ist dabei im Vergleich zur Ansatzgröße vernachlässigbar. Das Wasser bedingt eine starke Quellung des MMT, die zu einer weiteren Schichtaufweitung und teilweise zur Delaminierung führt. Dadurch kommt es zu einer Vergrößerung der spezifischen Oberfläche des MMT, die im Reaktionsverlauf zu höheren Modifikationsgraden führt. So liegt der Anteil der organischen Komponente bei Verwendung wäßriger Aceton- und THF-Systeme zwischen 10–25 Gew.-%, während er in Abwesenheit von Wasser unter 10 Gew.-% liegt. Ein Wechsel zu Wasser als alleinigem Lösungsmittel führt nicht zu einer weiteren Steigerung des Modifikationsgrads. Mit einem Wert von 20 Gew.-% liegt der Gehalt der organischen Komponente in der Größenordnung, wie er bei



(a) Organischer Bestandteil, bestimmt über TGA.

(b) Gehalt an Aminogruppen, bestimmt über Elementaranalyse.

Abbildung 4.12: Einfluß von Reaktionsmedium und pH-Wert bei der Funktionalisierung von MMT. Die Versuche in reinem APTMS wurden in Ampullen durchgeführt.

Verwendung des Aceton/Wasser-Gemischs erhalten wird. Entsprechend der Zunahme des organischen Rests nimmt der Gehalt der Aminogruppen in den Modifikaten zu, s. Abbildung 4.12 (b). Die höchsten APTMS-Gehalte werden bei der Verwendung des THF/Wasser-Gemischs erhalten. Legt man die Summenformel von Montmorillonit mit $\text{Na}_{0,33} \{ (\text{Al}_{1,67}\text{Mg}_{0,33}) (\text{OH})_2 [\text{Si}_4\text{O}_{10}] \}$ zugrunde [16], ergibt sich für die Stoffmenge an MMT in einem Gramm Montmorillonit ein Wert von $2,7 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$. Dieser Wert liegt in der gleichen Größenordnung wie die berechneten APTMS-Gehalte. Auch wenn beide Werte nicht direkt miteinander verglichen werden können, zeigt dies doch, daß der Modifikationsgrad in allen Fällen hoch ist.

4.2.2 Synthese von APTMS funktionalisierten Phyllosilikaten

Durch die Umsetzung von MgCl_2 mit APTMS unter basischen Bedingungen konnten die Mg/APTMS-Hybride erfolgreich synthetisiert werden. Abbildung 4.13 zeigt das typische IR-Spektrum eines Mg/APTMS-Hybrids. Der Bereich unterhalb 1200 cm^{-1} wird von den Schwingungsbanden des anorganischen Bestandteils im Hybrid beherrscht. Von 1200 cm^{-1} bis 1000 cm^{-1} er-

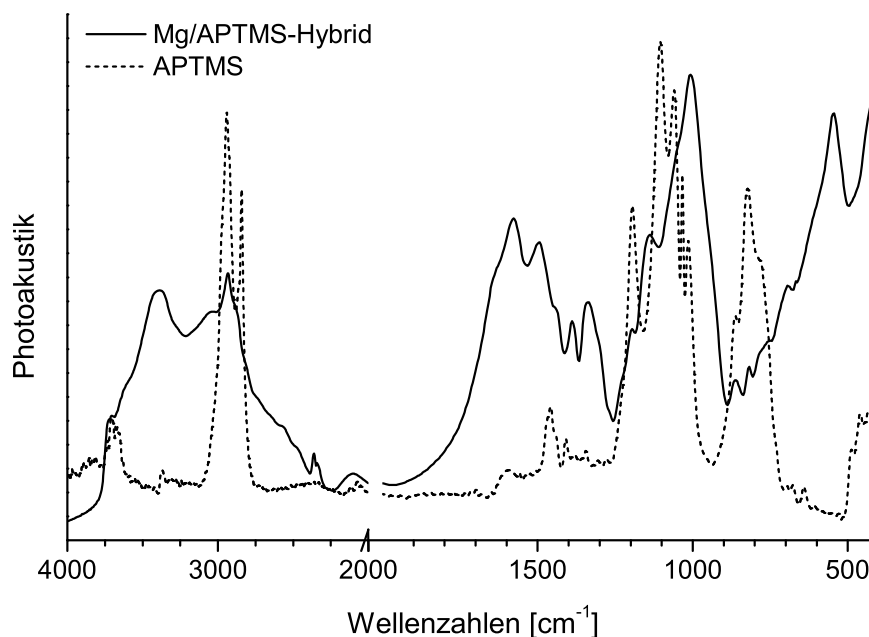


Abbildung 4.13: IR-Spektren eines Mg/APTMS-Hybrids im Vergleich mit APTMS.

strecken sich Si–O-Schwingungen. Die ursprünglich im APTMS vorhandene Schwingungsbande der Methoxysilyl-Gruppen bei 825 cm^{-1} ist verschwunden, was auf eine vollständige Hydrolyse dieser Gruppe schließen läßt. Im Verlauf der Reaktion vernetzen die durch die Hydrolyse entstehenden Silanolgruppen mit weiterem APTMS oder $\text{Mg}(\text{OH})_2$ unter Bildung von Si–O- und Mg–O-Bindungen. Dies ist an dem Shift der Si–O-Banden zu kleineren Wellenzahlen zu erkennen. Außerdem erscheint die Mg–O-Schwingung als neue Bande bei 548 cm^{-1} .

Der organische Teil des Hybrids ist anhand der typischen CH-Valenz- und Deformationsschwingungen bei 2928 cm^{-1} und 1493 cm^{-1} zu erkennen. Das Auftreten der NH-Deformations- und Valenzschwingungen bei 1574 cm^{-1} und 3387 cm^{-1} zeigt, daß die Aminogruppe bei der Reaktion erhalten bleibt. Aus der Form der Valenzschwingungsbanden geht hervor, daß die Aminogruppe über Wasserstoffbrücken assoziiert ist. Hierfür stehen zum einen benachbarte Aminogruppen zur Verfügung, es besteht aber auch die Möglichkeit, daß Wasserstoffbrücken zu Silanolgruppen ausgebildet werden. Diese stammen sowohl aus nicht vollständig kondensierten APTMS-Molekülen wie auch aus endständigen OH-Gruppen des Silikats. Im IR-Spektrum erscheinen diese Gruppen als breite Absorptionsbande zwischen 3700 cm^{-1} und 2500 cm^{-1} , die

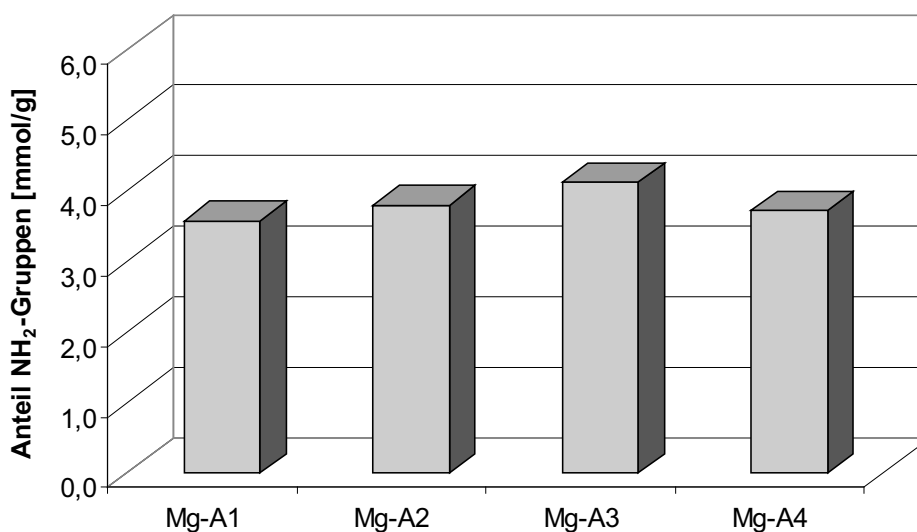


Abbildung 4.14: Anteil an Aminogruppen in einigen Mg/APTMS-Hybriden. Bestimmung durch Elementaranalyse.

unter den Schwingungsbanden der Aminogruppe und der CH-Gruppe liegt.

Die Funktionalisierung des Hybrids läßt sich mit Hilfe der Elementaranalyse verfolgen. Da die Aminogruppen des APTMS die einzige Stickstoffquelle im Hybrid darstellen, ist es möglich, über den Stickstoffgehalt den Funktionalisierungsgrad zu berechnen. Wie sich aus Abbildung 4.14 ablesen läßt, weisen die Hybride innerhalb der Meßgenauigkeit einen konstanten Gehalt an Aminogruppen zwischen $3 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ und $4 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ auf. Schwankungen des Stickstoffgehalts zwischen den einzelnen Chargen entstehen dabei durch unvollständig hydrolysierte und kondensierte Silanolgruppen, wie sie in Kapitel 2 diskutiert wurden und auch im IR-Spektrum zu erkennen sind. Daß die Hydrolyse und der anschließende Kondensationsschritt nicht quantitativ verlaufen, läßt sich auch aus dem C/N-Verhältnis ablesen. Wie Tabelle 4.5 zeigt, liegt das C/N-Verhältnis aller Proben etwas über dem bei einer vollständigen Hydrolyse zu erwartenden theoretischen Wert von drei. Im reinen APTMS ist das C/N-Verhältnis sechs. Die leicht erhöhten Werte für das C/N-Verhältnis können entweder durch Eduktreste oder eine unvollständige Hydrolyse des APTMS verursacht sein. Alle Rohprodukte wurden jedoch sorgfältig gereinigt und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, so daß davon ausgegangen wird, daß nicht alle Methoxysilyl-Gruppen hydrolysiert wurden.

Einer der Vorzüge org./anorg. Hybride bzw. Komposite ist, daß durch die anorganische Kom-

Tabelle 4.5: Ergebnisse der Elementaranalyse für die Mg/APTMS-Hybridmaterialien.

Probe	Massenanteile [Gew.-%]			C/N
	C	H	N	
Mg-A1	15,14	5,28	5,00	3,5
Mg-A2	14,48	4,86	5,31	3,2
Mg-A3	17,70	5,00	5,75	3,6
Mg-A4	15,08	4,82	5,20	3,4

ponente die thermische Stabilität des organischen Rests erhöht wird. Dies trifft auch für die hier hergestellten Mg/APTMS-Hybride zu. In Abbildung 4.15 wird die Abbaukurve eines Mg/APTMS-Hybrids mit der von APTMS verglichen. Beide Substanzen zeichnen sich durch einen geringen Masseverlust über den gesamten Meßbereich aus, bis sie sich in einer Hauptabbaustufe zersetzen. Im Vergleich zum APTMS konnte die Abbautemperatur um 254°C von 209°C auf 463°C erhöht werden. Wie zu erwarten, wird das Mg/APTMS-Hybrid nicht vollständig abgebaut. Bei allen hergestellten Mg/APTMS-Hybriden verbleibt ein Rückstand von 50 % bis 60 %, bei dem es sich um den anorganischen Anteil aus SiO₂ und MgO handelt. In Abbildung 4.16 sind die Anteile, wie sie sich aus der TGA ergeben, zusammengestellt.

Nachweis der Aminofunktion durch Derivatisierung

Die Hybridmaterialien sollten im weiteren Verlauf als Precursor bei der Herstellung von Polymerkompositen eingesetzt werden. Dabei sollten die APTMS-basierten Hybridmaterialien über polymeranaloge Reaktionen mit funktionellen Copolymeren umgesetzt werden. Eine wichtige Voraussetzung hierfür ist, daß die Aminogruppen des Hybridmaterials einer Reaktion zugänglich sind. Um dies zu testen, wurde versucht, daß Mg/APTMS zu derivatisieren. Als einfache, sichere Reaktion bietet sich hier die Umsetzung mit Säurechloriden an [131, 132]. In diesem Fall wurde p-Nitrobenzoesäurechlorid eingesetzt. Die genauen Ansatzgrößen und Reaktionsbedingungen sind in Abschnitt A.1.1 des Anhangs zu finden.

Abbildung 4.17 zeigt das IR-Spektrum des erhaltenen Produkts im Vergleich mit den zur De-

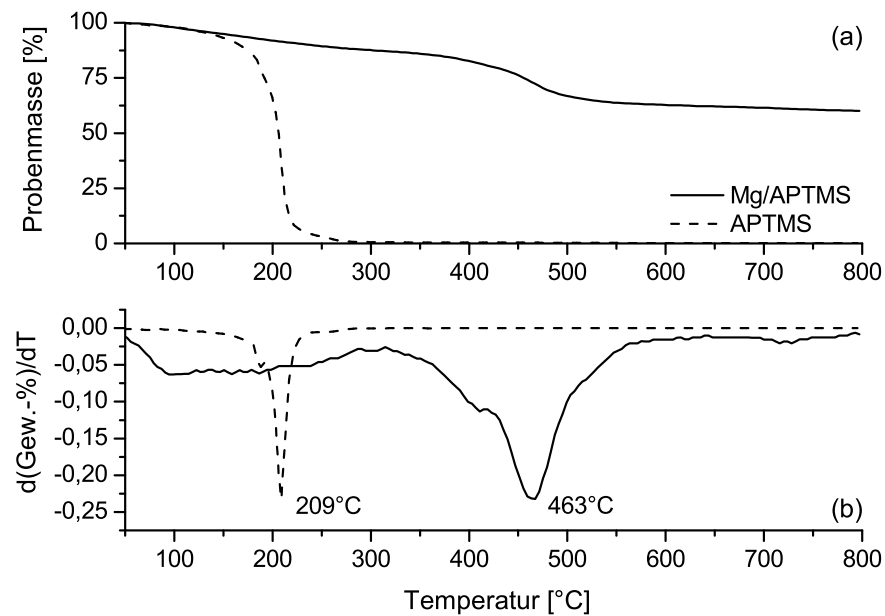


Abbildung 4.15: Thermischer Abbau eines Mg/APTMS-Hybrids im Vergleich mit APTMS. (a) Abbaukurven, (b) differenzierte Abbaukurven.

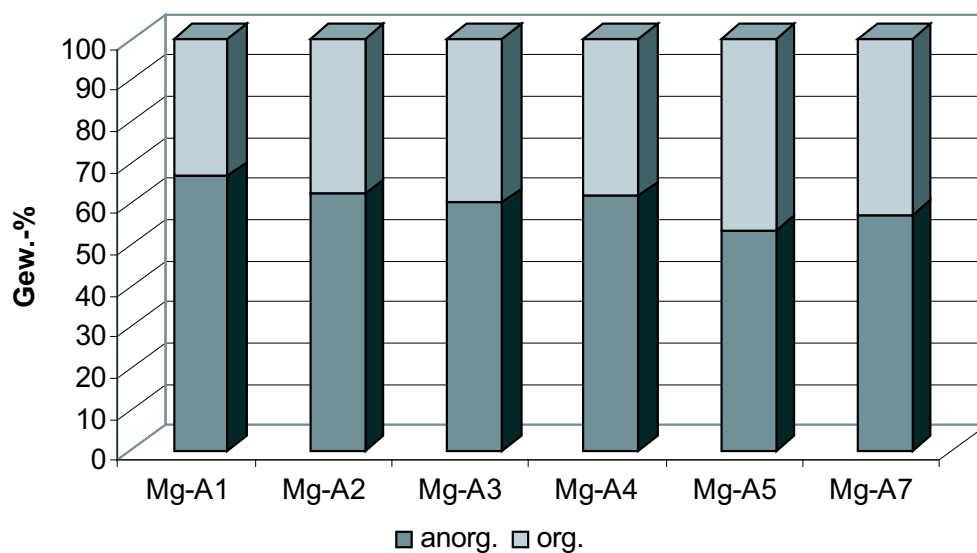


Abbildung 4.16: Anteile der anorg. und org. Komponente in den Mg/APTMS-Hybriden.

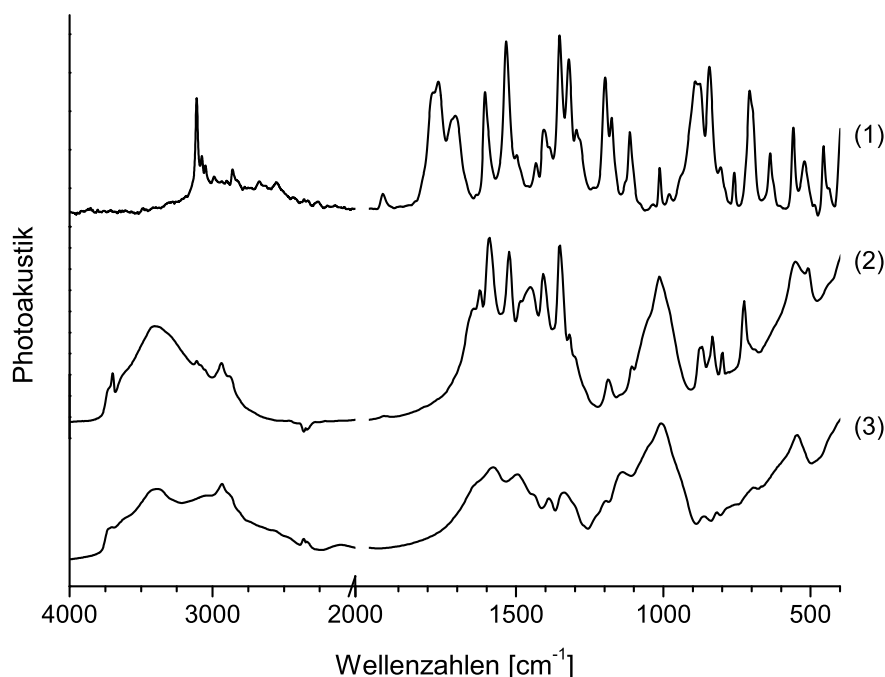


Abbildung 4.17: Vergleich der IR-Spektren des Mg/APTMS-Derivats mit p-Nitrobenzoesäurechlorid mit den Edukten. (1) p-Nitrobenzoesäurechlorid. (2) Mg/APTMS/p-Nitrobenzoesäurechlorid. (3) Mg/APTMS.

rivatisierung eingesetzten Edukten. Das Derivat zeigt die typischen Si–O- und Mg–O-Banden des Mg/APTMS-Hybrids bei 1014cm^{-1} und 543cm^{-1} . Der ursprüngliche Absorptionsbereich zwischen 1700cm^{-1} und 1300cm^{-1} wird durch eine Vielzahl neuer Banden überdeckt, die auf die Reaktion der Aminogruppen mit dem p-Nitrobenzoesäurechlorid zurückzuführen sind. So sind bei 1533cm^{-1} und 1352cm^{-1} die asymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingungen der Nitrogruppe zu sehen. Zusätzlich sind die charakteristischen Schwingungsbanden des aromatischen Rings erkennbar. Sie liegen bei 3100cm^{-1} , $\nu(\text{C-H})$ und 1600cm^{-1} , $\nu(\text{C=C})$.

p-Nitrobenzoesäurechlorid zeigt im Bereich der Carbonylschwingung eine für Carbonsäurechloride charakteristische Doppelbande bei 1765cm^{-1} und 1709cm^{-1} [130]. Im IR-Spektrum des Derivats ist diese Doppelbande komplett verschwunden. An ihre Stelle ist eine neue Carbonylschwingung bei 1652cm^{-1} getreten, die von einer Amidgruppe verursacht wird. Die Amidgruppe entsteht bei der Reaktion des p-Nitrobenzoesäurechlorid mit den Aminogruppen des Mg/APTMS-Hybrids. Damit läßt sich nachweisen, daß die Aminogruppen einer Reaktion zugäng-

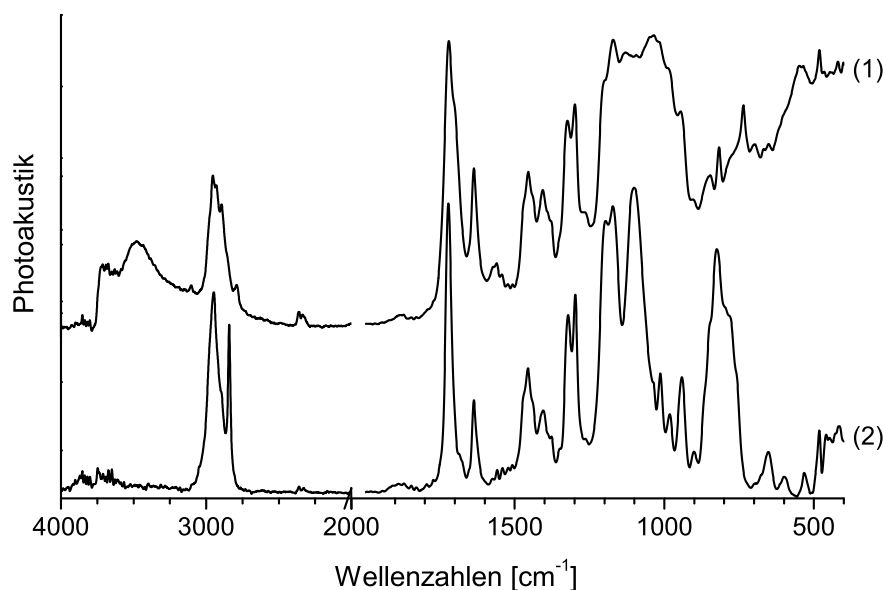


Abbildung 4.18: Vergleich der FT-IR-Spektren eines (1) Mg/MPTMS-Hybrids mit (2) MPTMS.

lich sind. Die N–H-Valenzschwingungen des Amids können im Spektrum nicht direkt gesehen werden, da sie von anderen Schwingungen überdeckt werden. Im Bereich um 3400 cm^{-1} ist aber im Vergleich zum Mg/APTMS-Hybrid eine Änderung in Intensität und Form der NH_2 -Bande zu erkennen, die auf amidische N–H-Bindungen schließen läßt.

4.2.3 Synthese von MPTMS funktionalisierten Phyllosilikaten

Abbildung 4.18 zeigt die IR-Spektren eines Mg/MPTMS-Hybrids und von MPTMS. Es sind eine Reihe von Unterschieden zu sehen, mit denen die Bildung des Hybrids belegt werden kann. Die charakteristischen Schwingungsbanden der Methoxysilylgruppe bei 820 cm^{-1} und bei 2842 cm^{-1} sind fast komplett verschwunden. An ihre Stelle sind Schwingungsbanden des silikatischen Netzwerks getreten. Diese liegen in einer breiten Bande in dem Bereich von 1037 cm^{-1} und bei 736 cm^{-1} für die Si–O-Schwingungen sowie bei 548 cm^{-1} für die Mg–O-Schwingung. Die Absorptionsbanden der Estergruppe sind unverändert als Dupletts bei $1321\text{--}1298\text{ cm}^{-1}$ und $1196\text{--}1172\text{ cm}^{-1}$ vorhanden. Ebenso sind die Carbonylgruppe bei 1720 cm^{-1} und die Absorptionsbande der Vinylgruppe bei 1637 cm^{-1} zu sehen. Dies zeigt, daß das MPTMS mit dem MgCl_2

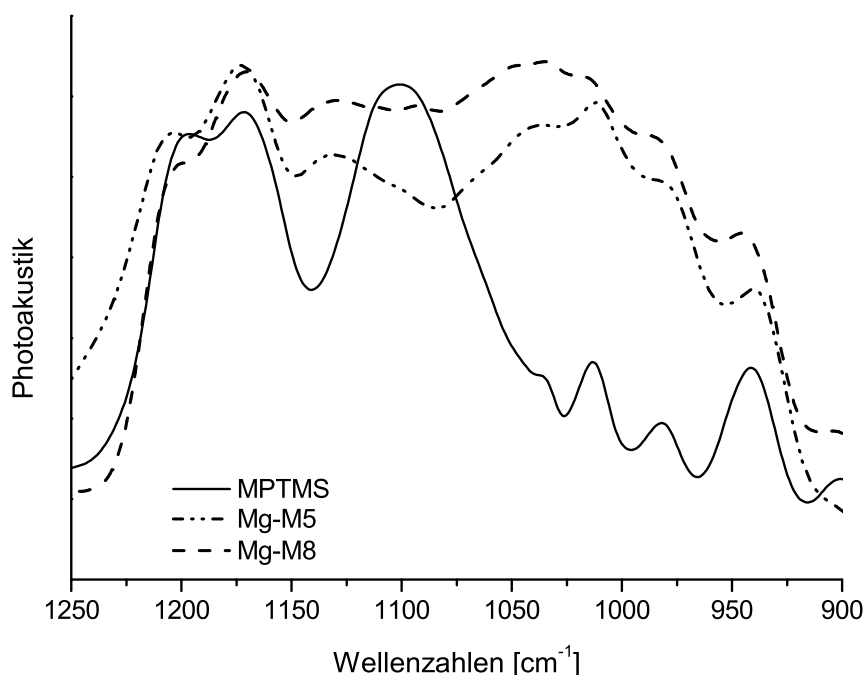


Abbildung 4.19: FT-IR-Spektren von Mg/MPTMS-Hybriden im Bereich der Si–O- und C–O-Absorption im Vergleich mit MPTMS.

über Hydrolyse und anschließende Kondensation zu einem organisch funktionalisierten Silikat reagiert hat, in dem die Methacryloxy-Gruppe des MPTMS erhalten geblieben ist.

Im oberen Wellenzahlen-Bereich des Spektrums zeigen sich zusätzlich Valenzschwingungen von OH-Gruppen. Sie stammen zum einen von Magnesiumhydroxid- und Silanolgruppen, die als endständige Valenzen im Silikat entstehen. Andererseits verbleiben zusätzliche Silanolgruppen durch eine unvollständige Kondensation der MPTMS-Moleküle. Diese wird hauptsächlich durch sterische Hinderungen am wachsenden Silikat in Verbindung mit einer langsamen Kondensation verursacht [133].

Betrachtet man den Bereich der Si–O-Absorptionen $< 1150 \text{ cm}^{-1}$ genauer, so fällt auf, daß das Mg/MPTMS-Hybrid bei ca. 1100 cm^{-1} noch immer eine Absorptionsbande der Methoxysilyl-Gruppe aufweist, Abbildung 4.19. Entsprechend finden sich die dazugehörigen Absorptionen bei 820 cm^{-1} und 2842 cm^{-1} , wobei die SiO–CH₃-Valenzschwingung nur noch als Schulter in der Bande der übrigen CH-Schwingungen auftritt. Die Ergebnisse zeigen, daß ein kleiner Anteil

der Methoxysilyl-Gruppen nicht hydrolysiert wurde. Wie bereits in Abschnitt 2.2.4 beschrieben, zeichnet sich das MPTMS in Wasser unter neutralen Reaktionsbedingungen durch eine kleine Hydrolysegeschwindigkeit aus, die aufgrund der schlechten Wasserlöslichkeit zusätzlich herabgesetzt wird. Ähnliches sollte für das in diesen Versuchen verwendete Methanol/Wasser-Gemisch gelten. Aufgrund der Polaritätsunterschiede ist das MPTMS in der Lösung bevorzugt von den im Überschuß vorhandenen Methanol-Molekülen umgeben, wodurch die Hydrolyse retardiert wird. Zu Beginn der NaOH-Zugabe ist daher die Hydrolyse nicht vollständig und das MPTMS liegt im Reaktionsgemisch in verschiedenen Hydrolysestufen vor (s. a. Abbildung 2.8 auf S. 15).

Wird NaOH dazugegeben, kommt es zu einer deutlichen Beschleunigung der Hydrolyse und damit auch der Kondensation. Unter diesen Bedingungen bildet sich ein weitläufiges Silikatnetzwerk, das augenblicklich ausfällt. Die Oberfläche des Silikats wird dabei von den MPTMS-Molekülen gebildet. Aufgrund der unterschiedlichen Hydrolysegrade enthalten die entstandenen Hybride am Ende auch Methoxysilylgruppen. Eine abschließende Hydrolyse dieser Gruppen spielt im weiteren Reaktionsverlauf nur noch eine untergeordnete Rolle, da die Reaktion von einem homogenen zu einem heterogenen Mechanismus wechselt und dadurch diffusionskontrolliert wird. Eine nachträgliche Kondensation mit benachbarten OH-Gruppen ist ebenfalls unwahrscheinlich, da aufgrund sterischer Effekte die Aktivierungsenergie so weit heraufgesetzt wird, daß die Reaktion unter den herrschenden Standardbedingungen nur sehr langsam abläuft. Es hat sich gezeigt, daß selbst nach bis zu vier Tagen die Kondensation nicht vollständig abgeschlossen war. Werden die Hybride dagegen bei Temperaturen $> 100^{\circ}\text{C}$ getempert, ist es möglich, die verbleibenden Methoxysilylgruppen zu kondensieren (s. u.).

Die unvollständige Kondensation der Methoxysilylgruppen ist auch bei den Ergebnissen von DSC und TGA zu erkennen, Abbildung 4.20 und 4.23. In der ersten Aufheizkurve der DSC ist ein exothermer Peak bei 170°C zu sehen, der auf eine irreversible Reaktion zurückzuführen ist. Untersuchungen von Proben in der TGA zeigen, daß diese Reaktion mit einem Masseverlust verbunden ist, s. Ausschnittvergrößerung in Abbildung 4.23.

Um diese Reaktion näher zu untersuchen, wurde eine Mg/MPTMS-Probe bei 200°C getempert und anschließend im FT-IR untersucht, Abbildung 4.21. Es ist zwar allgemein eine Verbreiterung der Banden zu beobachten, trotzdem ist erkennbar, daß die Bande bei 820cm^{-1} ver-

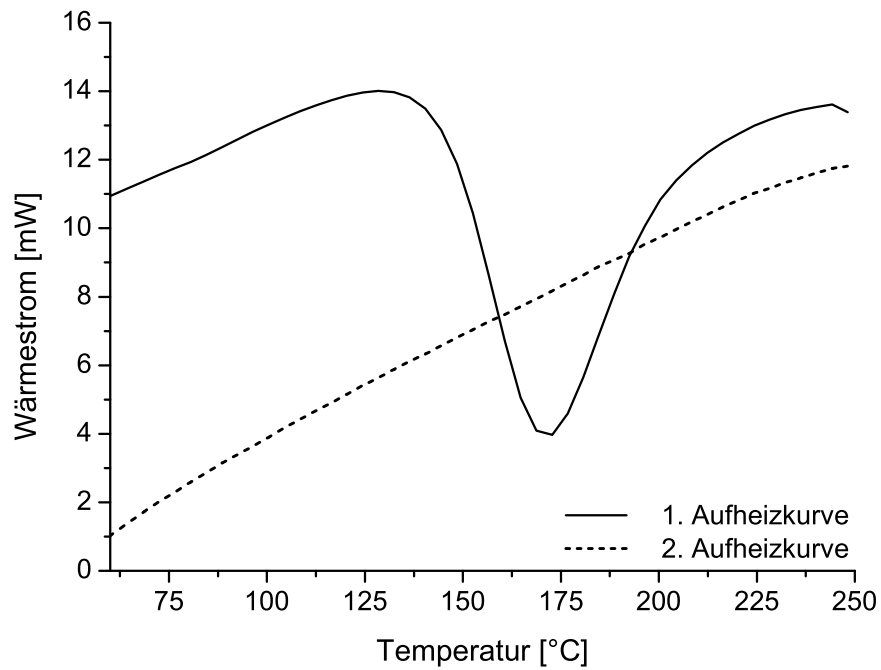


Abbildung 4.20: Thermisches Verhalten eines typischen Mg/MPTMS-Hybrids in der DSC.

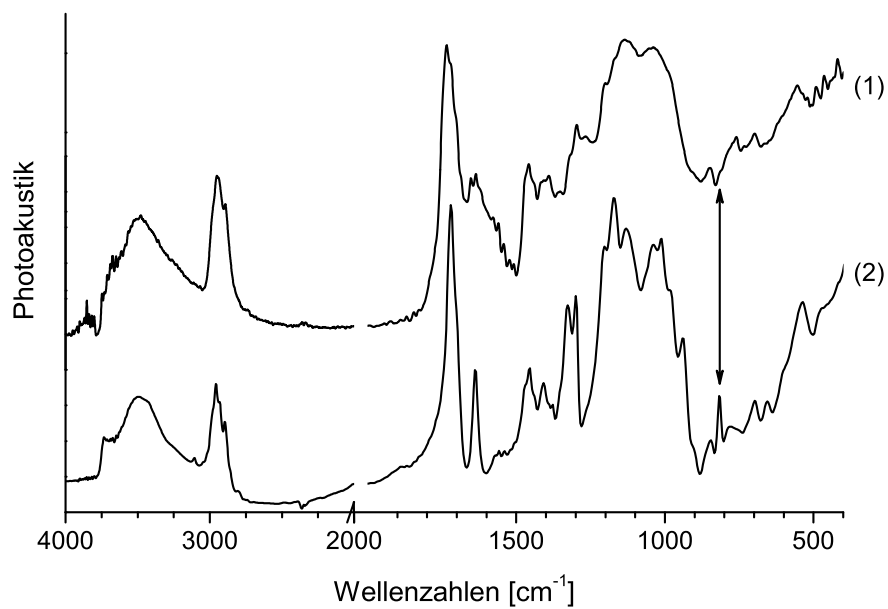
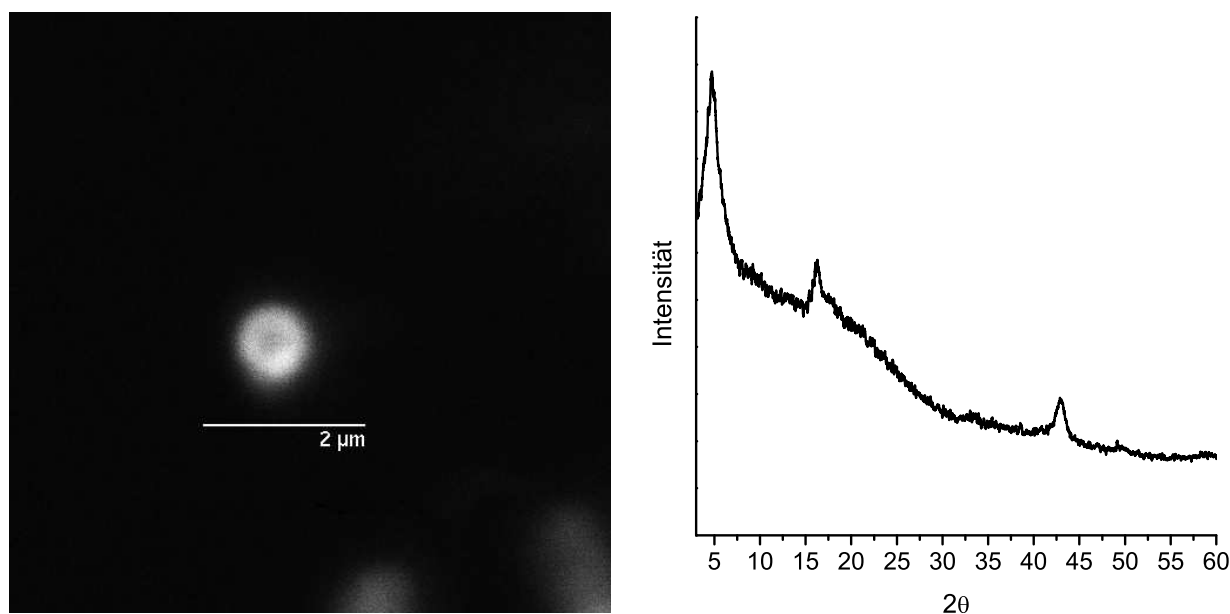


Abbildung 4.21: FT-IR-Spektrum eines Mg/MPTMS-Hybrids. (1) Nach dem Tempern bei 200°C. (2) Ausgangsprodukt.



(a) CLSM-Bild eines Mg/MPTMS-Hybrids im Fluoreszenz-Modus.

(b) XRD-Diffraktogramm eines Mg/MPTMS-Hybrids.

Abbildung 4.22: CLSM- und XRD-Ergebnisse zu den Mg/MPTMS-Hybriden (MgM-11).

schwunden ist. Die Absorptionsbanden bei 762 cm^{-1} und 701 cm^{-1} , die vom Silikatgerüst stammen, haben dagegen in ihrer Intensität zugenommen. Dies zeigt, daß es zwischen $100\text{--}200^\circ\text{C}$ zu einer nachträglichen Hydrolyse und Kondensation verbliebener Silanol- und Methoxysilyl-Gruppen kommt. Das breite Temperaturintervall ist dabei auf die sehr unterschiedlichen Verhältnisse hinsichtlich der Orientierung der reagierenden Gruppen zueinander, ihrer Beweglichkeit, Hydrolysegrad etc. im Hybrid zurückzuführen. Sie sind die Ursache für die unterschiedlichen Aktivierungsenergien. Die Doppelbindungen sind unter diesen Bedingungen stabil, wie anhand der Bande bei 1637 cm^{-1} zu sehen ist.

Untersuchungen mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie zeigen, daß die Mg/MPTMS-Hybride aus einzelnen Schichten bestehen, die einen Abstand von 18 \AA bis 19 \AA besitzen, Abbildung 4.22 (b). Dieser Wert ist typisch für Methacrylat basierte Phyllosilikate [113]. Insgesamt ist die Intensität der Reflexe nur schwach, so daß sich der Hintergrund störend bemerkbar macht. Messungen des Backgrounds zeigen, daß die beiden Reflexe bei $16,3^\circ$ und $43,0^\circ$ nicht von der Probe selbst, sondern von dem Fett des Probenträgers stammen. Die geringe Intensität der Reflexe ist auf eine mangelhafte Kristallinität der Proben zurückzuführen, die einerseits durch die organischen

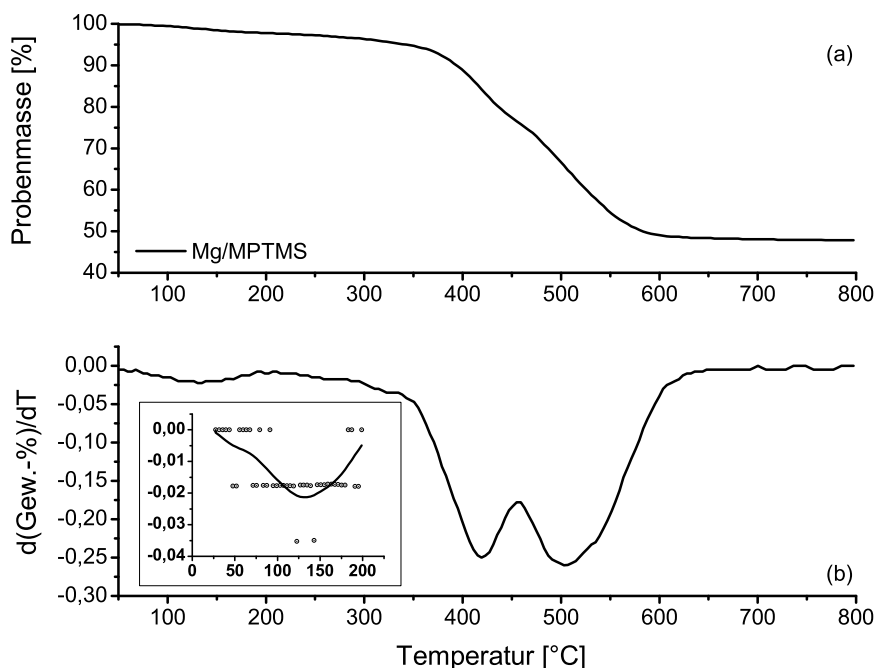


Abbildung 4.23: Abbaukurve eines typischen Mg/MPTMS-Hybrids.

Gruppen selbst und auf der anderen Seite durch eine unzureichende Kondensationen verursacht wird. In diesem Zusammenhang macht sich die fehlende thermische Nachbehandlung der Proben störend bemerkbar.

In Abbildung 4.22 (a) ist das Fluoreszenzbild eines Mg/MPTMS-Hybridpartikels dargestellt. Die CLSM-Aufnahme zeigt, daß die Hybridmaterialien bei dem verwendeten Verfahren in Form kleiner, sphärischer Partikel anfallen. Diese Partikel weisen eine enge Größenverteilung mit Durchmessern von 700 nm bis 800 nm auf. Ein Charakteristikum der Hybride ist die homogene Verteilung des Fluoreszenzfarbstoffes in den Partikeln. Sie läßt auf eine hohe Porosität schließen, die im Einklang mit der postulierten Schichtstruktur steht.

Der thermische Abbau der Mg/MPTMS-Hybride verläuft über zwei Hauptabbaustufen, Abbildung 4.23. Die erste liegt zwischen 408°C und 435°C, während die zweite zwischen 492°C und 520°C liegt. Die zusätzliche Stufe im Vergleich zu den Mg/APTMS-Hybriden in Abbildung 4.15 ist damit zu erklären, daß die Estergruppe im Vergleich zu Alkylgruppen weniger stabil ist und bereits gespalten wird, bevor der Rest abgebaut wird. Untersuchungen mittels FT-

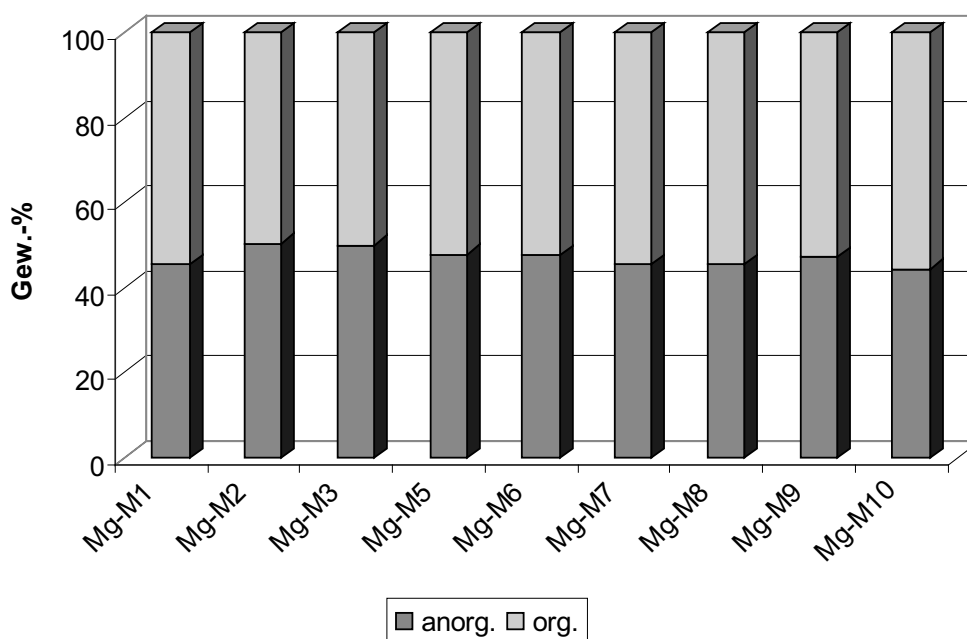


Abbildung 4.24: Anteile der anorg. und org. Komponente in den Mg/MPTMS-Hybriden.

IR an entsprechend getemperten Proben bestätigen diesen Abbauverlauf. Insgesamt beläuft sich der organische Anteil in den Mg/MPTMS-Hybriden auf etwa 55–60 Gew.-%, Abbildung 4.24. Auch hier sind die Schwankungen in der Verteilung nur gering und neben dem Gerätefehler den unterschiedlichen Hydrolyse- und Kondensationsgraden der Proben zuzuschreiben.

Polymerisationsversuche

Um zu überprüfen, ob und in welchem Ausmaß die vinylischen Doppelbindungen der MPTMS-Hybride von Initiatorradikalen angreifbar sind, wurden Mg/MPTMS-Hybride unter den Bedingungen umgesetzt, bei denen später die Polymerkomposite hergestellt werden sollten. In Abbildung 4.25 sind die FT-IR-Spektren der so erhaltenen Produkte aus Emulsion (OPV-117, KPS) und Lösung (OPV-119, AIBN) mit dem Ausgangsmaterial verglichen. Bei beiden Proben ist eine neue Schwingungsbande bei 1263 cm^{-1} zu sehen, die charakteristisch für die C–O-Schwingung in Polyestern ist. Gleichzeitig haben die C=C-Schwingung (1637 cm^{-1}) und die ursprüngliche C–O-Schwingung des MPTMS-Gruppen des Hybrids zwischen 1298 cm^{-1} und 1321 cm^{-1} abgenommen. Aus der Abnahme der Bandenintensität der C=C-Schwingung im Vergleich zur Mg–O-Schwingung als Referenzbande läßt sich der Umsatz der vinylischen Doppelbindungen grob

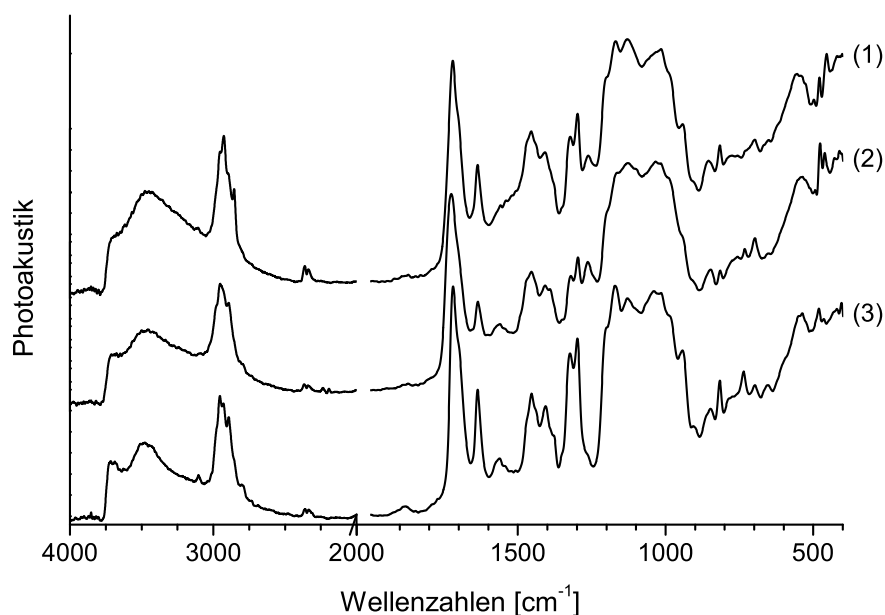


Abbildung 4.25: Umsetzung von Mg/MPTMS-Hybriden unter radikalischen Bedingungen: FT-IR-Spektren von (1) Produkt aus Emulsion (OPV-117), (2) Produkt aus Lösung (OPV-119), (3) Ausgangsprodukt.

abschätzen. Er liegt bei ca. 19 % für OPV-117 und 33 % für OPV-119. Die Lage der Carbonylbande verändert sich durch diese Reaktion nicht.

Wie in Abbildung 4.26 zu sehen ist, weisen OPV-117 und OPV-119 einen geringfügig höheren organischen Anteil als das verwendete Hybridmaterial auf. Dies ist nicht weiter verwunderlich, da durch die Reaktion der Initiator-Moleküle mit dem Hybrid der organische Anteil leicht erhöht wird. Endgruppen, die von ehemaligen Initiatormolekülen stammen, sind in den IR-Spektren nicht zu sehen, da zum einen die Umsätze zu gering sind. Andererseits weisen die neu hinzukommenden Gruppen keine charakteristische Schwingung auf, die sich von den Schwingungen des Hybrids unterscheidet. Unterschiede im Abbauverhalten geben jedoch einen Hinweis auf diese Gruppen. So zeigen die Proben nach der Umsetzung mit Radikalinitiatoren neben den für das Hybrid typischen Abbaustufen bei 420°C und 510°C jeweils eine neue Abbaustufe. Diese liegen bei 280°C für das Emulsionsprodukt (OPV-117) und etwa 110°C für OPV-119, dem Produkt aus der Umsetzung in Lösung. Entsprechend der geringen Umsätze ist auch der Masseverlust bei diesen Temperaturen nur gering. Die Stufe entspricht etwa einem Masseverlust von 18 % des gesamten

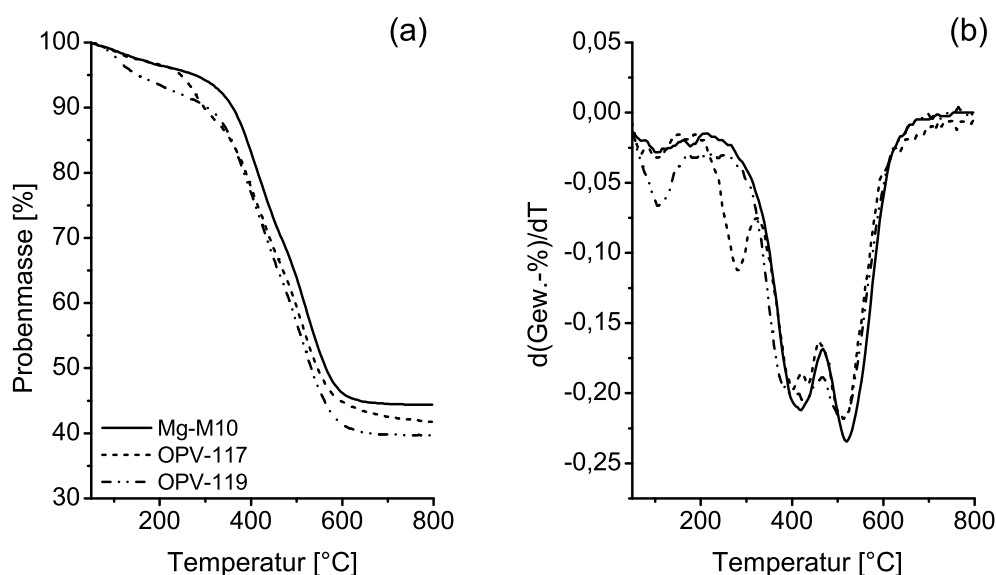


Abbildung 4.26: Thermischer Abbau von Mg/MPTMS-Hybriden, die unter radikalischen Bedingungen umgesetzt wurden. Mg-M10: Ausgangsmaterial, OPV-117: Produkt aus Emulsion, OPV-119: Produkt aus Lösung. (a) Abbaukurve, (b) 1. Ableitung der Abbaukurve.

organischen Anteils. Es ist daher wahrscheinlich, daß die thermische Instabilität auf die bei der Reaktion entstandenen Endgruppen zurückzuführen ist.

Ersatz des Magnesium-Kations durch andere Metall-Kationen

Der formale Austausch von Kationen bei Silikaten kann einen großen Einfluß auf die Struktur sowie die daraus resultierenden Eigenschaften haben. Dies spiegelt sich auch in der beispiellosen Vielfalt wieder, in der Silikate vorkommen. Durch den Ersatz von Magnesium durch andere Kationen sollten sich nach dem beschriebenen Syntheseverfahren ebenfalls organisch funktionalisierte Silikate herstellen lassen. Bei einem späteren Einsatz als Precursor von Polymerkompositen ergäbe sich dadurch eine weitere Möglichkeit, die Eigenschaften der Polymerkomposite in einem breiten Maße zu variieren.

Als mögliche Kationen wurden hier Ni^{2+} , Cu^{2+} und Mn^{2+} untersucht. Mit Nickel wurden bereits erfolgreich Ni/MPTMS-Hybride hergestellt [112, 113]. Aus den bereits bei den Mg/MPTMS-Hybriden besprochenen Gründen wurden die Ni/MPTMS-Hybride aber ebenfalls nach dem gleichen modifizierten Verfahren hergestellt wie die Mg/MPTMS-Hybride.

Die Produkte unterscheiden sich von den Mg/MPTMS-Hybriden bereits in ihrem äußeren

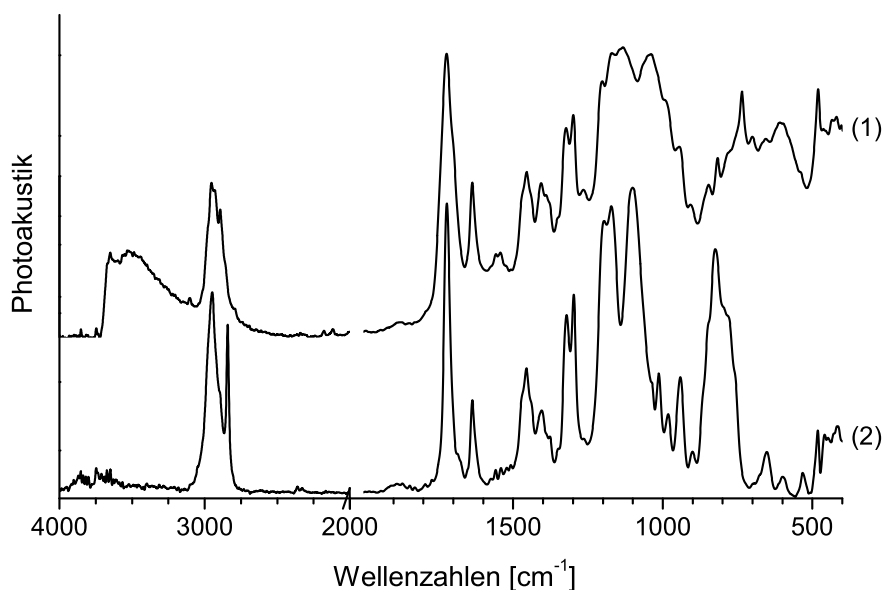


Abbildung 4.27: Vergleich der FT-IR-Spektren eines Ni/MPTMS-Hybrids (1) und MPTMS (2).

Erscheinungsbild durch eine intensive smaragdgrüne Farbe. Zudem ist das Hybrid leicht transparent. In Abbildung 4.27 ist das FT-IR-Spektrum des erhaltenen Produkts dargestellt. Wie schon bei den Mg/MPTMS-Hybriden bleiben auch hier die charakteristischen Banden des MPTMS im Ni/MPTMS-Hybrid bestehen. Bei 1138 cm^{-1} , 1043 cm^{-1} und 735 cm^{-1} sind die Banden der Si–O-Schwingungen zu sehen. Statt der ursprünglichen Mg–O-Schwingung bei 548 cm^{-1} ist eine neue Bande bei ca. 606 cm^{-1} zu sehen, die von Si–O–Ni-Gruppen herrührt. Die Ni/MPTMS-Hybride weisen ebenfalls eine breite OH-Schwingung auf. Dies zeigt, daß wie bei den Mg/MPTMS-Hybriden die Kondensation der Methoxysilylgruppen nur unvollständig ist.

Das thermische Verhalten der Ni/MPTMS-Hybride gleicht dem der Mg/MPTMS-Hybride, Abbildung 4.28. DSC-Messungen zeigen in der ersten Aufheizkurve den schon bei den Mg/MPTMS-Hybriden beobachteten exothermen Peak, der von der nachträglichen Kondensation der Methoxysilylgruppen stammt. Im Gegensatz zu den Mg/MPTMS-Hybriden wird das Ni/MPTMS-Hybrid nur in einer Stufe bei 420°C abgebaut. Diese Stufe fällt mit der ersten im Mg/MPTMS-Hybrid zusammen. Die dort vorhandene zweite Stufe bei $\sim 510^\circ\text{C}$ ist im Ni/MPTMS-Hybrid nur schwach zu erkennen. Dieses geänderte Verhalten muß mit Unterschieden in der

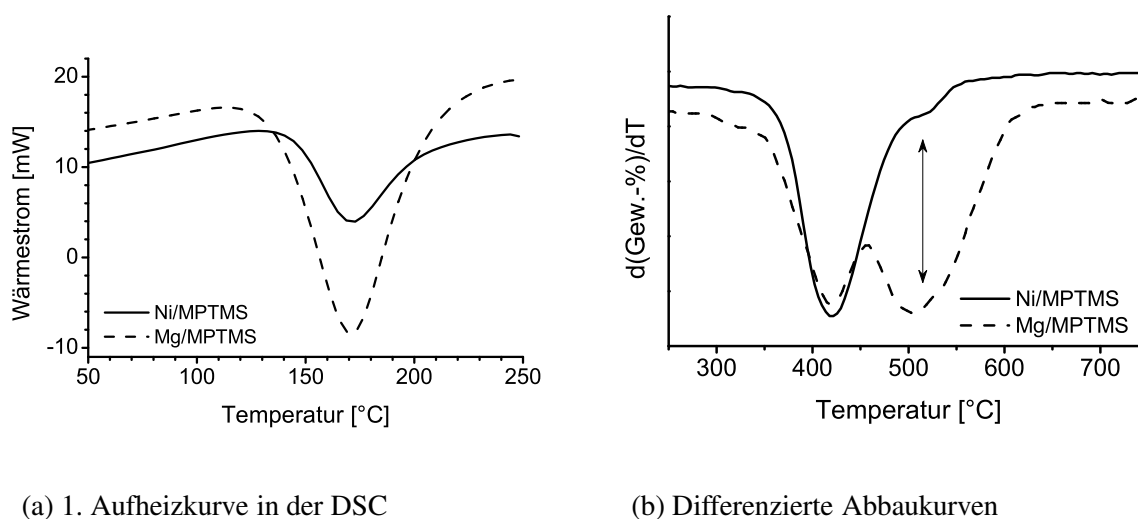


Abbildung 4.28: Vergleich des thermischen Verhaltens von Ni/MPTMS- und Mg/MPTMS-Hybriden.

Struktur zusammenhängen. Mit den zur Verfügung stehenden Analysemethoden war es jedoch nicht möglich, die genaue Ursache hierfür festzustellen.

Die Synthese von Hybridmaterialien mit Mangan bzw. Kupfer führt zu entsprechenden Produkten. Die IR-Spektren sind zusammen mit denen der Ni/MPTMS- und Mg/MPTMS-Hybride in Abbildung 4.29 dargestellt. Unterschiede sind nur in den Bereichen des Spektrums zu sehen, die von der anorganischen Komponente verursacht werden. Auffällig ist dabei, daß die OH-Bande vom Mg/MPTMS- über Ni/MPTMS- und Cu/MPTMS- zum Mn/MPTMS-Hybrid immer breiter wird. Ein Zeichen dafür, daß die Kondensation am MPTMS bei der Entstehung des Hybrids immer schlechter wird. Hierfür sind in erster Linie sterische Effekte verantwortlich, die sich aus den unterschiedlichen Atomradien ergeben. Es muß aber auch berücksichtigt werden, daß Ni, Cu, und Mn als Übergangsmetalle eine komplexe Koordinationschemie aufweisen, die sich unter Umständen negativ auf die Reaktion auswirkt. Ein Grund für den besonders niedrigen Kondensationsgrad des Mn/MPTMS-Hybrids könnte damit zusammenhängen, daß die Synthese nicht unter Sauerstoffausschluß durchgeführt wurde. Im Vergleich zu den anderen Kationen ist Mn(II) besonders empfindlich gegenüber einer Oxidation, und das Hydroxid wird bereits durch Luftsauerstoff in die entsprechenden Mn(III)- und Mn(IV)-oxid-Hydrate überführt [16], die den Kondensationsschritt mit dem MPTMS stören.

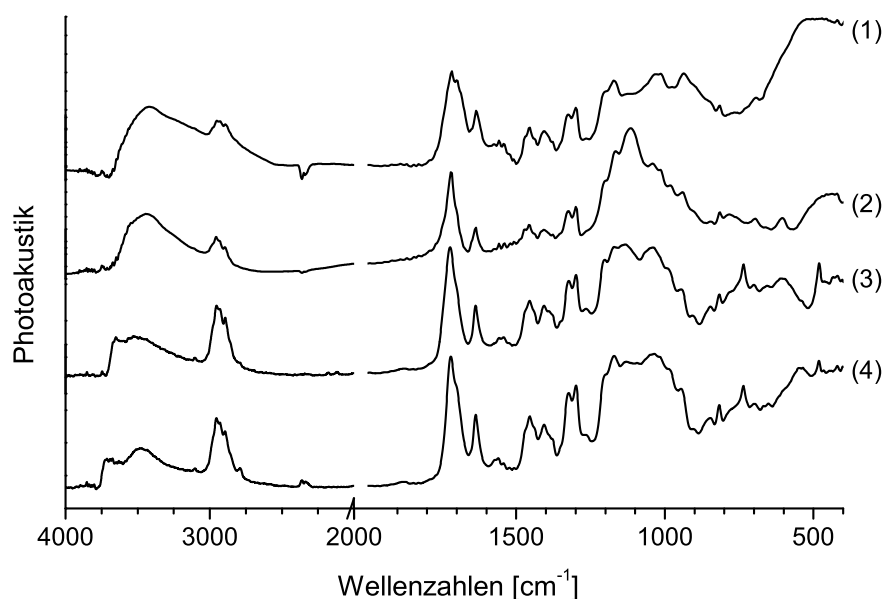


Abbildung 4.29: Vergleich der FT-IR-Spektren verschiedener Metall/MPTMS-Hybridmaterialien. (1) Mn/MPTMS, (2) Cu/MPTMS, (3) Ni/MPTMS und (4) Mg/MPTMS.

4.2.4 Zusammenfassung

Die Herstellung von org./anorg.-Hybridmaterialien mit APTMS und MPTMS war in allen Fällen erfolgreich. Sowohl das APTMS modifizierte MMT wie auch die anderen APTMS basierten Phyllosilikate zeigen hohe Modifikationsgrade. Der Gehalt an Aminogruppen liegt in einem Bereich zwischen $1 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ und $6 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$. Der Modifikationsgrad der MPTMS-Hybride konnte mit den zur Verfügung stehenden Mitteln nicht bestimmt werden. Auch naßchemische Analysen wie z. B. eine Titration waren nicht möglich, da die Reaktionen aufgrund der heterogenen Bedingungen bezüglich des Hybrids nicht quantitativ verlaufen. Zusätzlich müssen Ad- und Absorptionsprozesse am Hybrid berücksichtigt werden. Ein weiteres Problem stellt die Diffusionskontrolle bei der Umsetzung der MPTMS-Gruppen dar, die zu langen Reaktionszeiten führt. Die Ergebnisse aus der TGA und den IR-Spektren lassen aber vermuten, daß auch hier hohe Gehalte der funktionellen Gruppe im Hybrid vorhanden sind.

Bei den untersuchten Reaktionsbedingungen zeigt der Verlauf der MMT-Modifikation mit APTMS nur eine geringe pH-Abhängigkeit. Eine Gelbildung konnte in keinem Fall beobachtet

werden. Dies steht im Gegensatz zur schnellen Vernetzung von Alkoxysilanen unter entsprechenden Bedingungen. Verantwortlich ist hierfür das MMT. Durch die Reaktion mit der Oberfläche der MMT-Partikel wird das APTMS an der Ausbildung eines Sol–Gel-Netzwerks gehindert und die Kondensation der APTMS-Moleküle untereinander tritt in den Hintergrund. Deutlich größer ist der Einfluß des verwendeten Lösungsmittels auf die Modifikation. Die höchsten Modifikationsgrade wurden bei THF/Wasser-Gemischen oder mit Wasser erzielt. Dies ist in erster Linie auf die starke Quellung des MMT in Wasser zurückzuführen, die durch Schichtaufweitung die Interkalation des Organoalkoxysilans begünstigt. Außerdem muß berücksichtigt werden, daß es bei einer starken Quellung zur partiellen Delaminierung kommen kann. Diese führt aufgrund der Erhöhung der spezifischen Oberfläche des MMT ebenfalls zu einer Steigerung des Modifikationsgrades. Wie XRD-Messungen zeigen, kommt es unter den gegebenen Synthesebedingungen hauptsächlich zur Interkalation des APTMS, wobei die Schichtstruktur erhalten bleibt. Aufgrund der organischen Reste weitet sich der Schichtabstand von 12,4 Å auf 20,0 Å.

Durch die Umsetzung von Metallchloriden mit Organoalkoxysilanen nach dem Sol–Gel-Verfahren konnten Schichtsilikate synthetisiert werden, deren Oberflächen komplett organisch funktionalisiert sind. Die XRD-Ergebnisse legen nahe, daß die Schichtstruktur nicht perfekt ist. Dies hängt mit den sterischen Verhältnissen am Si-Atom zusammen. Die Si–C-Bindungen führen zu einer leichten Verzerrung der Tetraederstruktur. Verstärkt wird dieser Effekt zusätzlich durch freie Silanolgruppen, die aufgrund der unvollständigen Kondensation innerhalb des Hybridmaterials vorliegen.

Im Vergleich zum jeweils eingesetzten Organoalkoxysilan konnte in allen Fällen die thermische Stabilität verbessert werden. Gegenüber den Organoalkoxysilanen zeigen die org./anorg. Hybride eine über 200°C höhere Abbautemperatur. Hier spiegelt sich der starke Einfluß des Silikatgerüsts auf die Eigenschaften des Hybridmaterials wieder. Kleinere Masseverluste im Bereich um 100°C sind auf den Verlust von Wasser und Methanol durch nachträgliche Kondensationsreaktionen zurückzuführen.

Es konnte gezeigt werden, daß die in die Hybridmaterialien eingeführten funktionellen Gruppen Reaktionen zugänglich sind. Damit eröffnet sich die Möglichkeit, aus diesen Materialien sowohl über *grafting to* als auch *grafting from*-Verfahren Polymerkomposite herzustellen, wie

Tabelle 4.6: Versuche zur polymeranalogen Umsetzung von MSA-Copolymeren mit APTMS funktionalisiertem MMT.

Polymer	MSA-Gehalt	Polymerkonz.	MMT-Konz.	MSA/NH ₂	Probe
	mol%	Gew.-%	Gew.-%		
S/MSA-16	16	2	2	1:1	OPV-34
S/MSA-32	32	10	3	1:0,2	OPV-35
MMA/MSA-9	9	10	3	1:1	OPV-38
MMA/MSA-5	5	10	3	1:1,5	OPV-39

sie in Abschnitt 4.3 und 4.4 diskutiert werden.

Insgesamt stellen die Organoalkoxysilane geeignete Reagentien für die Synthese org./anorg. Hybridmaterialien dar. Ihre Reaktivität ermöglicht sowohl die direkte Modifizierung bestehender Silikate als auch die Synthese gänzlich neuer Verbindungen ausgehend von anorganischen Precursor-Verbindungen.

4.3 Polymerkomposite auf der Basis APTMS funktionalisierter Phyllosilikate

4.3.1 Polymeranaloge Umsetzungen an funktionalisiertem MMT

Wie in Abschnitt 4.1.1 gezeigt werden konnte, reagiert die Aminogruppe des APTMS schnell und quantitativ mit der MSA-Gruppe. Es sollte daher möglich sein, aus APTMS funktionalisiertem Montmorillonit (MMT) über polymeranaloge Umsetzungen Polymerkomposite herzustellen. Um diesen Syntheseweg zu untersuchen, wurden einige Versuche mit verschiedenen MSA-Copolymeren durchgeführt. Tabelle 4.6 faßt die Ansatzverhältnisse zusammen.

Im Fall von OPV-34 konnte kein Umsatz festgestellt werden. Erst mit der Erhöhung der Konzentration der eingesetzten Komponenten erfolgt eine nachweisbare Reaktion, wie in Abbildung 4.30 für OPV-35 zu erkennen ist. Das IR-Spektrum des Produkts zeigt im Vergleich zum eingesetzten MMT-Modifikat eine Reihe neuer Banden, die dem Polymer zuzuordnen sind.

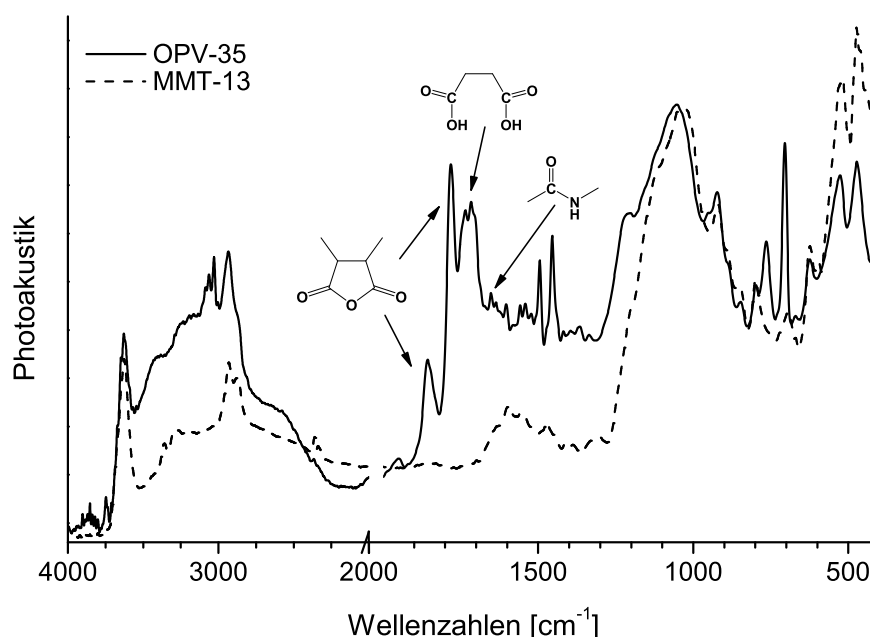


Abbildung 4.30: FT-IR-Spektrum eines S/MSA/MMT-Polymerkomposits (OPV-35).

Wichtige Banden sind die aliphatischen C–H-Valenz- (2930 cm^{-1}) und -Deformationsschwingungen (1456 cm^{-1}) des Polymerbackbones sowie die Schwingungsbanden des Styrols, die bei 701 cm^{-1} , 1492 cm^{-1} und im Bereich $>3000\text{ cm}^{-1}$ liegen. Die MSA-Gruppe ist an ihrer charakteristischen Doppelbande bei 1859 cm^{-1} und 1785 cm^{-1} zu erkennen, die von der asymmetrischen und symmetrischen Carbonylschwingung im MSA-Ring verursacht wird.

Das Polymer ist kovalent über Amidgruppen mit dem Montmorillonit verbunden. Dies ist anhand der entsprechenden Amidschwingungen bei 1652 cm^{-1} (Amid I) und im Bereich um 1550 cm^{-1} (Amid II) zu sehen. Bei 3422 cm^{-1} befindet sich eine N–H-Valenzschwingung, die dem Amid zugeordnet werden muß. Zusammen mit der breiten OH-Bande, die bei etwas kleineren Wellenzahlen zu finden ist, weist dies darauf hin, daß die Reaktion auf der Stufe des sekundären Amids stehengeblieben ist. Hinweise auf eine Cyclisierung zum Imid sind nicht zu erkennen. Aufgrund der geringen Unterschiede in der Lage der Schwingungsbanden des sekundären und tertiären Amids läßt sich eine partielle Cyclisierung allerdings nicht ausschließen.

Die Ringöffnung des MSA sollte durch die dabei entstehende Carboxylgruppe zu einer neuen Carbonylschwingung führen. Tatsächlich sind zwei neue Carbonylbanden zu beobachten; ei-

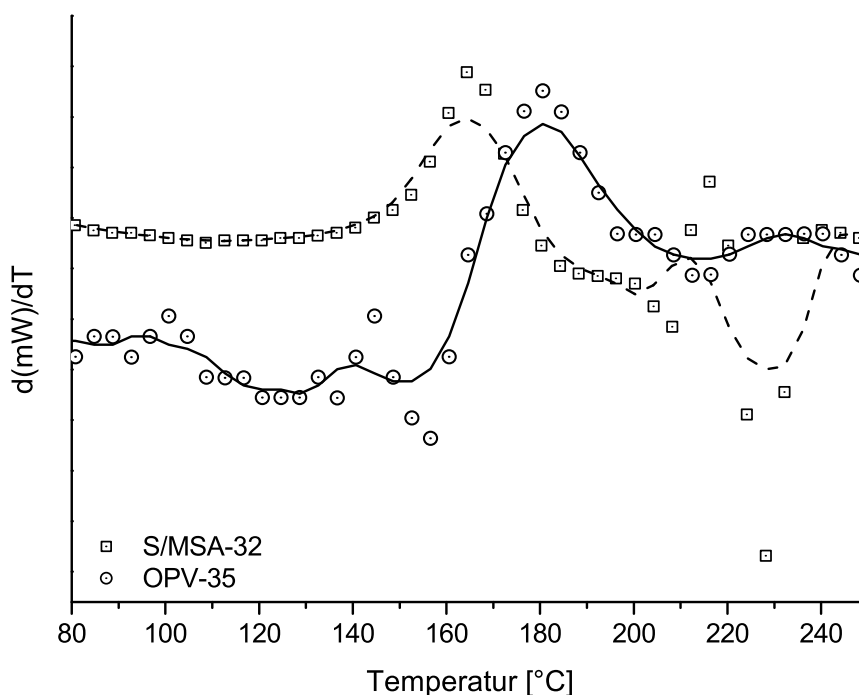
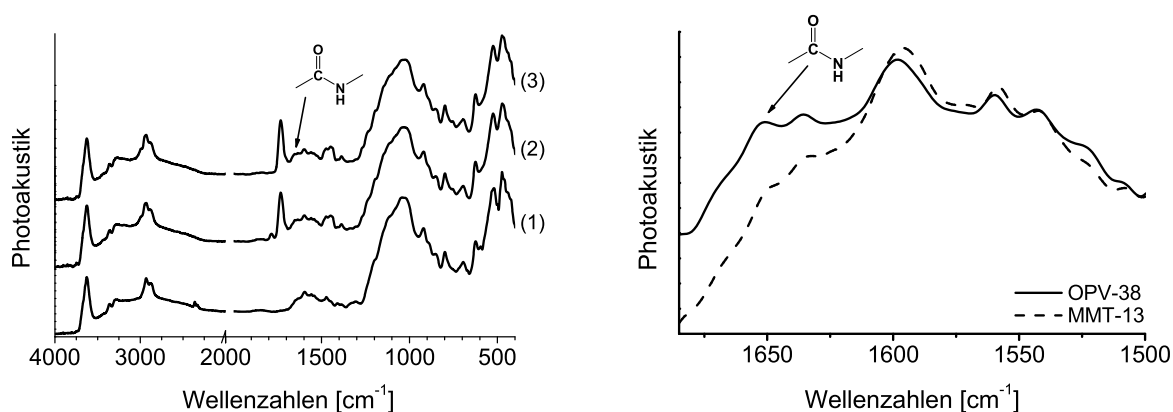


Abbildung 4.31: Thermisches Verhalten des S/MSA/MMT-Polymerkomposits (OPV-35) in der DSC. Heizrate: $20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$.

ne bei 1734 cm^{-1} und die andere bei 1715 cm^{-1} . Es ist unwahrscheinlich, daß diese Aufspaltung in zwei Banden durch Wasserstoffbrückenbindungen verursacht wird. Die breite OH-Bande zeigt zwar, daß Wasserstoffbrücken im Polymerkomposit eine bedeutende Rolle spielen, allerdings sollte die Assoziation der Carbonylgruppen hierbei nur zu einer Bandenverbreiterung führen. Vielmehr ist davon auszugehen, daß neben der Carboxylgruppe des Dicarbonsäureamids noch eine weitere, ähnliche Spezies existieren muß. Ein Vergleich mit dem eingesetzten S/MSA-Copolymer zeigt, daß die Bande bei 1715 cm^{-1} von hydrolysierten MSA-Gruppen stammt.

Die Untersuchung in der TGA zeigt, daß das Polymerkomposit (OPV-35) mit 46 Gew.-% einen hohen Polymergehalt aufweist. Das MMT besitzt trotzdem einen großen Einfluß auf das thermische Verhalten des Produkts. Die thermische Stabilität des Polymerkomposits ist gegenüber der des einfachen Copolymeren um etwa 30°C erhöht. Der Abbau des Polymers erfolgt nur noch in einer einzigen Stufe bei 420°C . S/MSA zersetzt sich dagegen über zwei Stufen bei 390°C und 410°C . Die Glasübergangstemperatur wird durch das MMT ebenfalls erhöht. Wie in



(a) FT-IR-Spektren von (1) MMT-13, (2) OPV-38, (3) OPV-39.

(b) Ausschnittsvergrößerung: Vergleich von OPV-38 mit MMT-13.

Abbildung 4.32: FT-IR-Spektren von MMA/MSA/MMT-Polymerkompositen.

Abbildung 4.31 zu sehen ist, wird der Glasübergang von 165°C auf 180°C angehoben.

Ähnliche Ergebnisse werden mit MMA/MSA-Copolymeren erzielt. Die IR-Spektren der entsprechenden Polymerkomposite sind in Abbildung 4.32 dargestellt. Neben den Schwingungsbanden des Polymers sind auch hier die Amidbanden der Netzpunkte zwischen MMT und dem Polymer zu erkennen. Dies beweist die kovalente Natur dieser Polymerkomposite.

Die in Abbildung 4.33 dargestellten Röntgendiffraktogramme der MMA/MSA/MMT-Komposite zeigen die typischen Reflexe des mit APTMS modifizierten Montmorillonit. Eine Verschiebung der Reflexe, die auf eine Veränderung der Schichtabstände schließen ließe, ist nicht zu erkennen. Es sind auch keine zusätzlichen Reflexe zu sehen. Daraus folgt, daß das Polymer ausschließlich mit der äußeren Oberfläche des MMT reagiert hat, wobei die ursprüngliche Schichtstruktur erhalten geblieben ist. Eine Interkalation der Polymerketten kann nicht festgestellt werden.

Die Polymergehalte liegen bei diesen Kompositen mit 10 Gew.-% deutlich unter dem des untersuchten S/MSA/MMT-Polymerkomposits. Dadurch übt das MMT einen größeren Einfluß auf die Eigenschaften dieser Komposite aus. Dies zeigt sich in der verbesserten thermischen Stabilität. Die Abbautemperatur konnte um 75°C auf 415°C gegenüber dem einfachen Copolymer erhöht werden. Dessen Hauptabbaustufe liegt bei 340°C. In der DSC zeigt keines der MMA/MSA/MMT-Polymerkomposite einen Glasübergang. Dies muß auf den geringen Polymergehalt

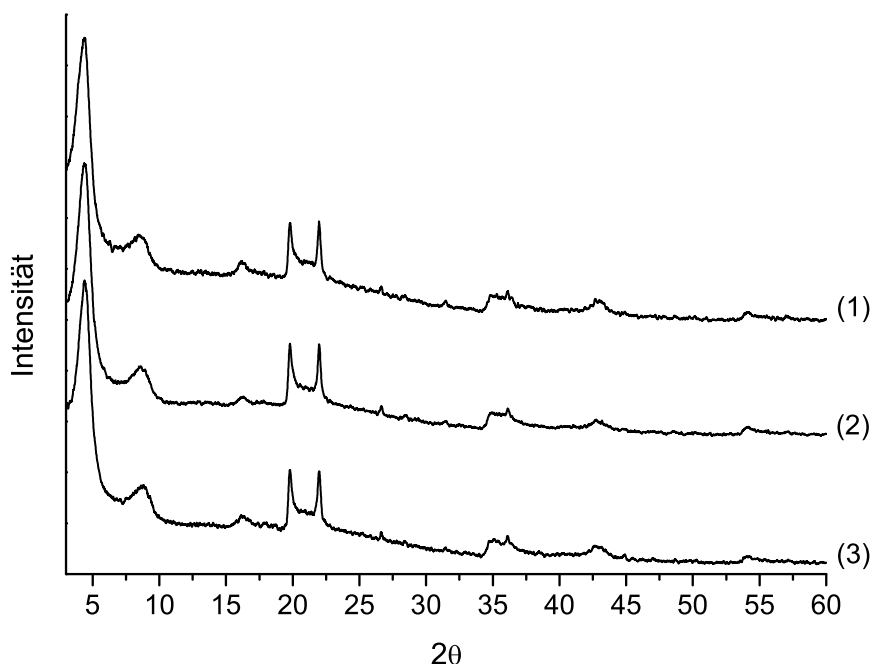


Abbildung 4.33: Röntgendiffraktogramme der MMA/MSA/MMT-Polymerkomposite. (1) OPV-39, (2) OPV-38, (3) MMT-13.

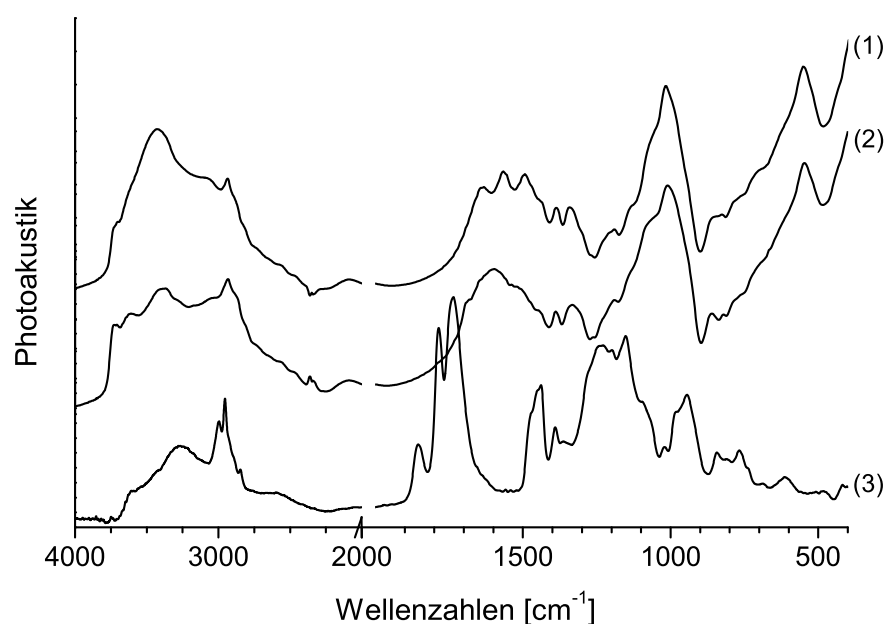
zurückgeführt werden, denn die Vernetzungsmöglichkeiten sind aufgrund der niedrigen MSA-Gehalte der eingesetzten MMA/MSA-Copolymere geringer als bei den S/MSA-Copolymeren. Insgesamt sprechen die Ergebnisse dafür, daß der Aufbau dieser Polymerkomposite mehr dem eines polymerbeschichteten MMT entspricht, während bei den höheren Polymergehalten des Styrol basierten Komposits das Polymer bereits eine kontinuierliche Matrix bildet, in der das MMT dispergiert ist.

4.3.2 Polymerkomposite mit Mg/APTMS Hybridmaterialien

Aus den in Abschnitt 4.2.2 untersuchten Mg/APTMS-Hybriden wurden über eine polymeranaloge Umsetzung in Lösung Polymerkomposite hergestellt. Wie gezeigt werden konnte, sind die Aminogruppen dieser Hybridmaterialien chemischen Reaktionen zugänglich. Daher sollte es möglich sein, entsprechend funktionalisierte Polymere nach dem „grafting to“-Verfahren mit den Hybridpartikeln zu kuppeln. Aufgrund der hohen Reaktivität des MSA-Ringes gegenüber

Tabelle 4.7: Polymeranaloge Umsetzungen von MSA-Copolymeren mit einem Mg/APTMS-Hybrid nach dem „grafting to“-Verfahren.

Probe	Polymer	NH ₂ /MSA	Polymergehalt	Bemerkungen
			Gew.-%	
OPV-71	MMA/MSA-35	1:3	15	30 h Rückfluß (Dioxan)
OPV-72	MMA/MSA-27	1:3	13	30 h Rückfluß (Dioxan)
OPV-73	MMA/MSA-35	1:3	13	30 min Ultraschall (Dioxan)

**Abbildung 4.34:** Vergleich der FT-IR-Spektren der Produkte aus der Umsetzung von MMA/MSA-35 mit einem Mg/APTMS-Hybrid. (1) Mg/APTMS (MgA-1), (2) OPV-71, (3) MMA/MSA-35.

der Aminogruppe wurden MSA-Copolymere für die Synthese eingesetzt. Tabelle 4.7 faßt die durchgeführten Versuche zusammen. Der Anteil an kovalent gebundenen Polymer ist bei allen Proben gering und liegt unabhängig vom verwendeten Verfahren oder dem MSA-Gehalt der eingesetzten Polymere zwischen 13 Gew.-% und 15 Gew.-%.

Entsprechend ihrem geringen Polymergehalt gleichen die IR-Spektren der Polymerkomposite stark dem des eingesetzten Mg/APTMS-Hybrids. Abbildung 4.34 zeigt exemplarisch IR-

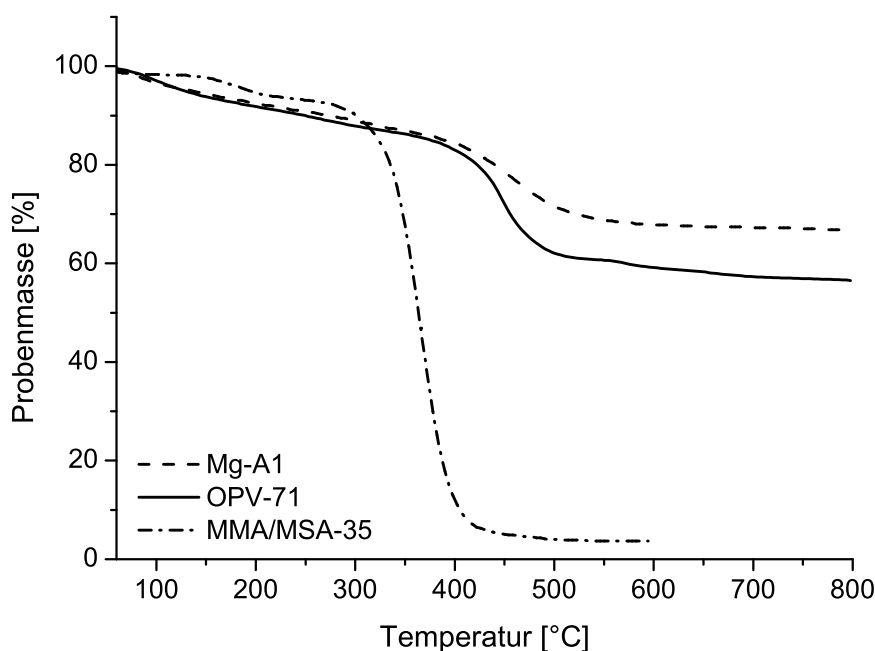


Abbildung 4.35: Thermischer Abbau des Polymerkomposits OPV-71 im Vergleich zu den eingesetzten Edukten.

Spektren der Produkte aus Versuch OPV-71. Die Interpretation der Spektren ist durch eine allgemeine Bandenverbreiterung erschwert. Trotzdem zeigen sich geringe Unterschiede zwischen Hybrid und Polymerkomposit im Bereich der OH- und NH-Valenzschwingungen oberhalb von 3000cm^{-1} und im Bereich zwischen 1500cm^{-1} und 1800cm^{-1} . In diesem Bereich sind drei neue Absorptionsbanden bei 1693cm^{-1} , 1600cm^{-1} und 1518cm^{-1} zu erkennen, die sowohl von C=O-Schwingungen der Amidgruppe als auch von der freien Säure stammen können. Die breite, undifferenzierte Bande spricht ebenso wie die breite Absorption zwischen 3700cm^{-1} und 2500cm^{-1} für eine starke Assoziation dieser Gruppen über Wasserstoffbrücken. Zusätzlich muß eine partielle Protonierung verbleibender Aminogruppen und der Amidgruppen durch freie Carboxylgruppen berücksichtigt werden. Andere für das Polymer charakteristische Absorptionsbanden, wie die Carbonylschwingung der MSA-Gruppe oder die C–O-Gruppen des Esters, sind in den Spektren nicht zu erkennen, da sie entweder einen zu geringen Anteil in der Probe ausmachen oder von den Schwingungsbanden des Mg/APTMS-Hybrids überlagert werden.

Aus der thermischen Analyse ergibt sich, daß die Polymerkomposite unterhalb der Zerset-

zungstemperatur keinen Glasübergang besitzen. Dies kann mit einer starken Vernetzung des Polymers mit der Oberfläche der Mg/APTMS-Partikel zusammenhängen. Es besteht aber auch die Möglichkeit, daß aufgrund des geringen Polymergehalts die Empfindlichkeit des Meßgeräts nicht mehr ausreichend ist. Wie in Abbildung 4.35 zu sehen ist, konnte die thermische Stabilität des Polymerkomposits gegenüber dem Polymer erhöht werden. Ähnlich dem eingesetzten Mg/APTMS-Hybrid zeigt das Komposit leichte Masseverluste ab etwa 100°C, die auf nachträgliche Kondensationsreaktionen innerhalb des SiO₂-Netzwerks zurückgeführt werden müssen. Der Polymerabbau beginnt bei 447°C und liegt damit etwa 10°C tiefer als die Hauptabbaustufe des reinen Hybridmaterials. Gegenüber dem eingesetzten Polymer konnte die Abbautemperatur dagegen um 80°C erhöht werden.

4.4 Polymerkomposite auf der Basis MPTMS funktionalisierter Phyllosilikate

Wie in Abschnitt 4.2.3 gezeigt werden konnte, ist die Methacryloxygruppe der Mg/MPTMS-Hybride polymerisierbar. Damit eröffnet sich die Möglichkeit, diese Hybridmaterialien nach dem *grafting from*-Verfahren zu Polymerkompositen umzusetzen. Hierzu wurden verschiedene Monomere mit Mg/MPTMS- und Ni/MPTMS-Hybriden copolymerisiert. Als Monomere dienten Butylacrylat, Butylmethacrylat und Styrol. Die Polymerisationen wurden in Emulsion mit KPS als Initiator durchgeführt. Zusätzlich wurden mit BuMA Lösungspolymerisationen durchgeführt. Im Vordergrund der Untersuchungen standen dabei die Synthese sowie die Eigenschaften der Polymerkomposite in Abhängigkeit vom verwendeten Hybrid und Comonomer.

Bei den verwendeten MPTMS-Hybriden handelt es sich in allen Fällen um unlösliche Feststoffe. Daher muß bei den Polymerisationen berücksichtigt werden, daß es sich in bezug auf die Edukte um heterogene Reaktionen handelt. Dies gilt auch für die Initiierung, die bei der Verwendung löslicher Initiatoren bezüglich der Vinylgruppen des Hybrids diffusionskontrolliert ist. Um diesen Reaktionsparameter näher zu beleuchten, wurden zusätzlich Ultraschall initiierte Polymerisationen untersucht.

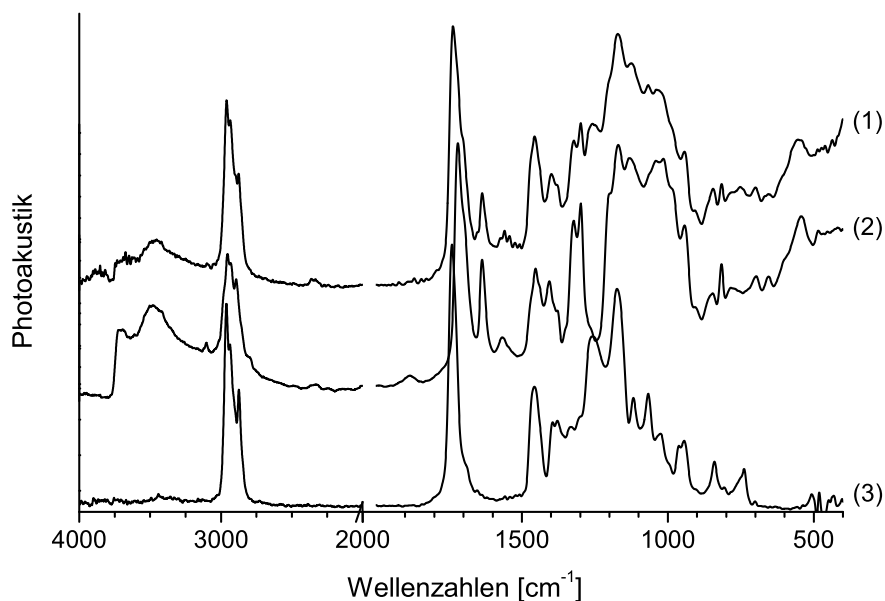


Abbildung 4.36: Vergleich der FT-IR-Spektren von (1) Mg/MPTMS-BuA Polymerkomposit, (2) Mg/MPTMS und (3) Poly(butylacrylat).

4.4.1 Polymerkomposite mit Mg/MPTMS Hybridmaterialien

Mit allen verwendeten Monomeren konnten erfolgreich Polymerkomposite hergestellt werden. In Abbildung 4.36–4.38 sind die IR-Spektren der Produkte aus der Emulsionspolymerisation wiedergegeben. Das in Abbildung 4.36 dargestellte IR-Spektrum eines BuA/Mg/MPTMS-Polymerkomposits zeigt alle Banden des eingesetzten Hybrids. Die Schwingungsbande der Vinylgruppen auf dem Hybrid (1637 cm^{-1}) ist ebenfalls noch vorhanden, hat aber an Intensität verloren. Dies läßt auf eine teilweise Umsetzung dieser Gruppe während der Polymerisation schließen. Bei 1258 cm^{-1} ist eine neue Bande zu erkennen, bei der es sich um die asymmetrische Valenzschwingung einer C–O-Gruppe handelt. Diese Absorptionsfrequenz ist charakteristisch für die Estergruppen in Polyestern und stammt von dem Poly(butylacrylat) des Polymerkomposits, vgl. Abbildung 4.36 (3). Die Polymerisation hat allgemein einen großen Einfluß auf die Lage dieser Bande. In den monomeren Acrylaten liegt diese bei deutlich höheren Wellenzahlen und zeigt sich in Form einer Doppelbande bei 1323 cm^{-1} und 1298 cm^{-1} . Sie ist ebenfalls in den Spektren zu sehen und stammt von nicht umgesetzten MPTMS-Gruppen des Hybrids. Dies deckt

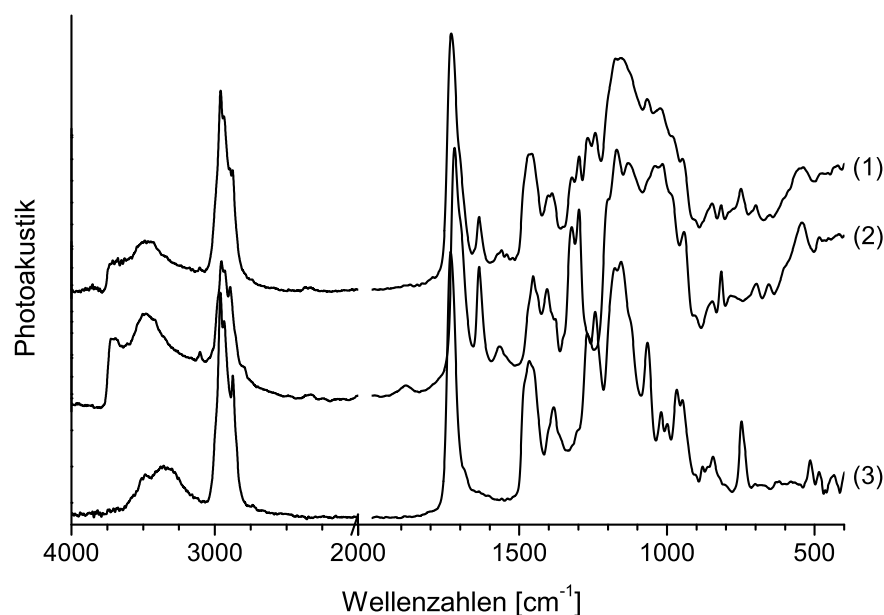


Abbildung 4.37: Vergleich der FT-IR-Spektren von (1) Mg/MPTMS-BuMA Polymerkomposit, (2) Mg/MPTMS und (3) Poly(butylmethacrylat).

sich mit der Beobachtung, daß nicht alle MPTMS-Gruppen des Hybrids in der Polymerisation umgesetzt wurden.

Der Einfluß der Polymerisation läßt sich auch an der Lage der Carbonylbande erkennen. Verglichen mit dem Hybrid zeigt sich ein Shift von 1720cm^{-1} nach 1736cm^{-1} . Damit liegt die Carbonylbande etwa an der Position, wo sie beim Poly(butylacrylat) zu finden ist. Im Polymerkomposit sind, wie schon im Mg/MPTMS-Hybrid, ein Teil der Carbonylgruppen über Wasserstoffbrücken mit freien OH-Gruppen assoziiert. Dies zeigt sich zum einen in der Schulter der Carbonylgruppe bei 1700cm^{-1} als auch in der breiten OH-Bande im Bereich von 3500cm^{-1} .

Abbildung 4.37 zeigt das IR-Spektrum eines BuMA/Mg/MPTMS-Polymerkomposits. Wie schon bei den Polymerkompositen mit Poly(butylacrylat) sind die Banden des Silikats unverändert vorhanden. Die Intensität der Vinylbande und der asymmetrischen C–O-Valenzschwingung der MPTMS-Gruppen hat etwas abgenommen. Dafür ist zwischen 1269cm^{-1} und 1243cm^{-1} eine neue Doppelbande zu sehen. Ein Vergleich mit dem Spektrum von Poly(butylmethacrylat) zeigt, daß es sich hierbei um die asymmetrische C–O-Valenzschwingung des hybridgebunde-

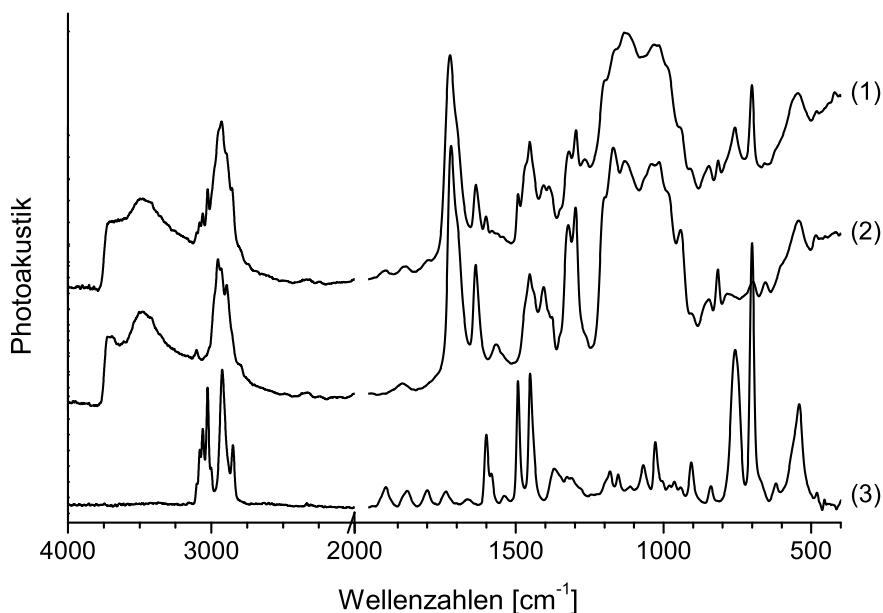


Abbildung 4.38: Vergleich der FT-IR-Spektren von (1) Mg/MPTMS-Styrol Polymerkomposit, (2) Mg/MPTMS und (3) Polystyrol.

nen Poly(butylmethacrylat) handelt. Die Carbonylbande hat einen Shift von 1720 cm^{-1} nach 1730 cm^{-1} erfahren und liegt im Bereich des Homopolymeren. Die Schulter in der Carbonylbande bei 1700 cm^{-1} sowie die breite OH-Bande zeigen, daß auch hier ein Teil der Carbonylgruppen über Wasserstoffbrücken assoziiert ist.

Einen interessanten Vergleich zu den Acrylaten bietet das Spektrum des Polymerkomposits auf Styrolbasis, Abbildung 4.38. Auch hier sind die typischen Banden des Hybrids zu sehen. Da zur Herstellung dieses Komposits jedoch kein Acrylat eingesetzt wurde, können hier die Banden von Styrol und MPTMS voneinander unterschieden werden. Dies ist bei den anderen Polymerkompositen aufgrund der Ähnlichkeit der eingesetzten Acrylate nicht möglich. Im Spektrum des Polymerkomposits sind die charakteristischen Schwingungsbanden des Polystyrols zu sehen. Im einzelnen sind das die aromatischen C–H-Valenzschwingungen ($> 3000\text{ cm}^{-1}$), die C=C-Valenzschwingung (1600 cm^{-1}), und die C–H-Deformationsschwingungen im Fingerprintbereich (1492 cm^{-1} , 759 cm^{-1} und 701 cm^{-1}). Daneben ist bei 1266 cm^{-1} wieder die von den Acrylatkompositen bekannte, neue C–O-Bande zu sehen, die von polymerisierten MPTMS-

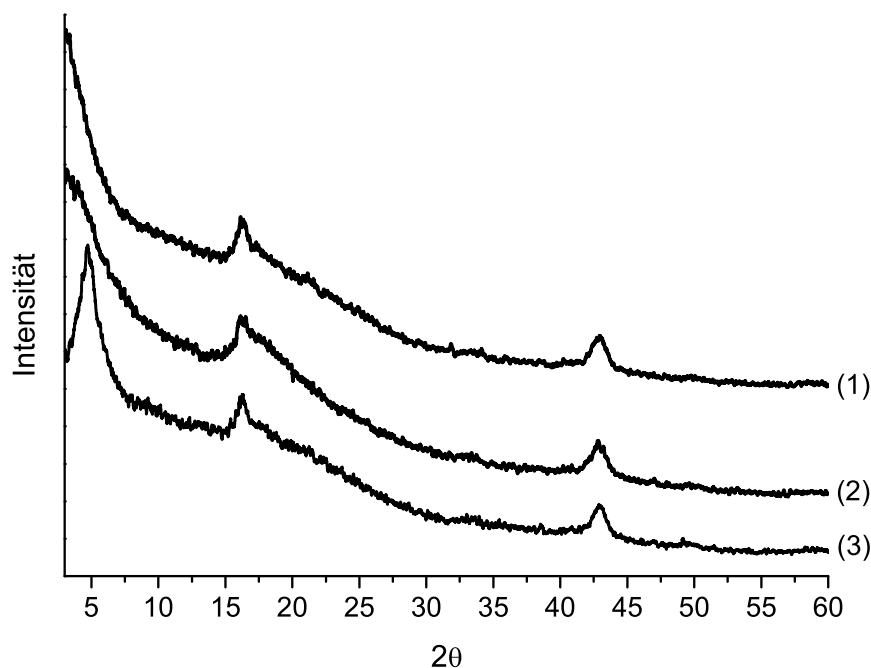
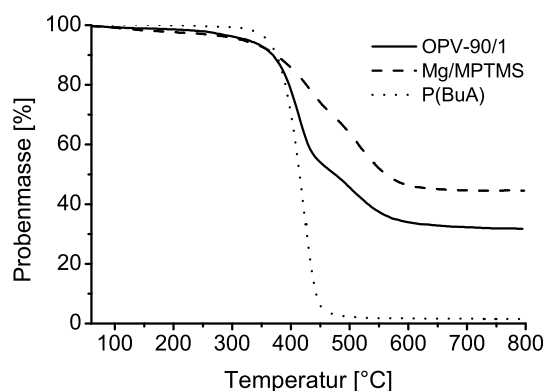


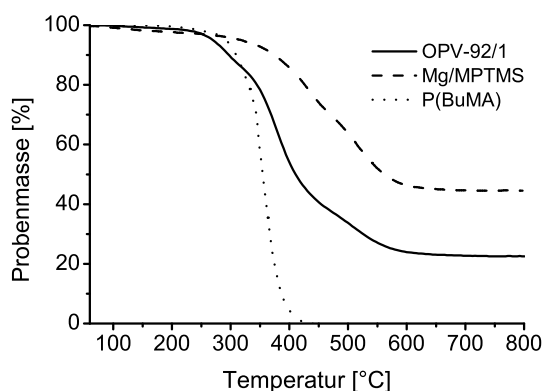
Abbildung 4.39: XRD Pulverdiffraktogramme verschiedener Mg/MPTMS-Polymerkomposite. (1) Mg/MPTMS/Styrol (OPV-94/1), (2) Mg/MPTMS/BuMA (OPV-92/1), (3) Mg/MPTMS (MgM-11).

Gruppen des Hybrids stammt. Sie ist ein Beweis dafür, daß zwischen Polymer und Silikat eine kovalente Bindung existiert.

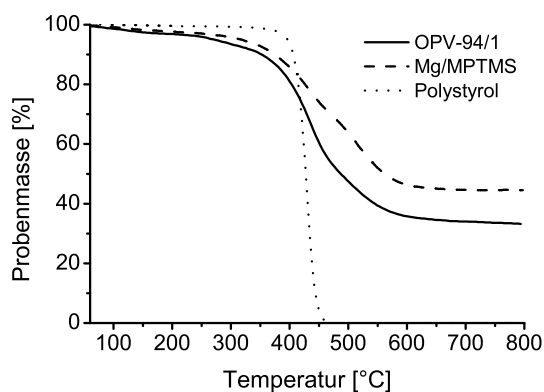
Eine zentrale Frage bei der Herstellung Schichtsilikat basierter Polymerkomposite ist, in welcher Form die Wechselwirkungen zwischen den Komponenten die innere Strukturbildung des Komposits beeinflusst. Um diese Frage zu klären, wurden einige Proben zusätzlich mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie und der konfokalen Lasermikroskopie untersucht. Die Ergebnisse der röntgendiffraktometrischen Untersuchung sind in Abbildung 4.39 miteinander verglichen. Der ursprünglich im Mg/MPTMS-Hybrid vorhandene Reflex bei $4,7^\circ$ ist in den Diffraktogrammen der Polymerkomposite nicht mehr zu sehen. Dafür deutet sich ein neuer Reflex bei einem Winkel von $3,2^\circ$ ($27,6 \text{ \AA}$) an. Dieser kleine Winkel fällt bereits in den äußersten Meßbereich des Gerätes, so daß hier nicht mehr mit Sicherheit gesagt werden kann, ob es sich wirklich um einen Reflex handelt. Aus den Daten läßt sich jedoch ableiten, daß die ursprüngliche Struktur des Hybrids nicht erhalten bleibt. Bei der Erzeugung des Polymerkomposits kommt es zumindest zu einer



(a) Mg/MPTMS/BuA-Komposite.



(b) Mg/MPTMS/BuMA-Komposite.



(c) Mg/MPTMS/Styrol-Komposite.

Abbildung 4.40: Abbaukurven der verschiedenen Mg/MPTMS-Polymerkomposite.

Schichtaufweitung innerhalb der Hybridpartikel, die darauf zurückzuführen ist, daß Monomer zwischen die Schichten diffundiert und dort polymerisiert. Eine Delaminierung der Schichten kann aufgrund der Ergebnisse nicht ausgeschlossen werden.

Die Untersuchungen des thermischen Abbaus mittels TGA zeigen, daß der Polymeranteil auf den Kompositen zwischen 25–50 % beträgt, Abbildung 4.40. Das Abbauverhalten der verschiedenen Komposite ist dabei ähnlich, zeigt aber in Abhängigkeit des enthaltenen Polymers kleine Unterschiede. Allen Polymerkompositen gemein ist der geringe Masseverlust bei niedrigen Temperaturen bis etwa 150°C, der auf nachträgliche Kondensationsreaktionen zurückzuführen ist, wie er in Abschnitt 4.2.3 im Zusammenhang mit den Mg/MPTMS-Hybriden diskutiert wurde.

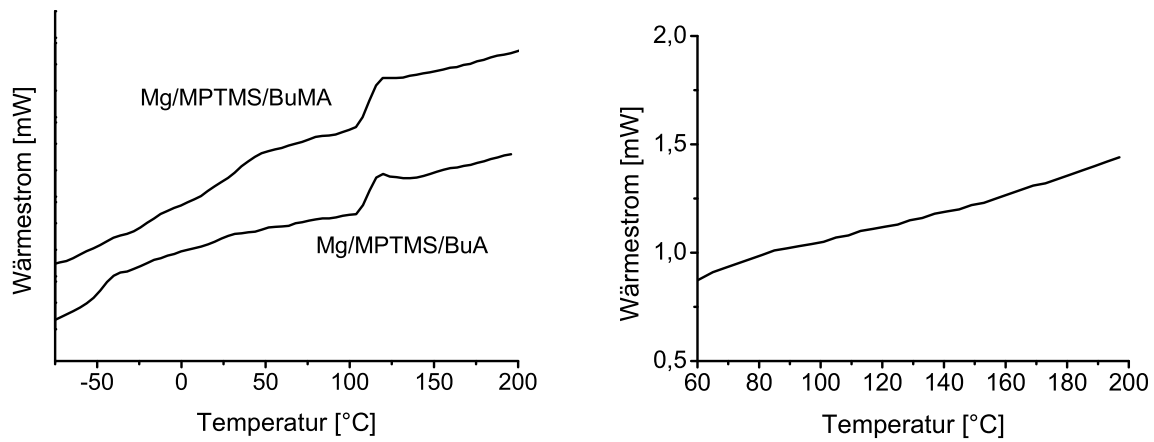
In Tabelle 4.8 sind die Hauptabbauzustufen nach ihrer relativen Lage zusammengefaßt. Der größte Einfluß auf den Glasübergang ist bei den Mg/MPTMS/BuMA-Kompositen zu beobach-

Tabelle 4.8: Polymergehalte und Abbautemperaturen der Polymerkomposite im Vergleich zu den entsprechenden Homopolymeren.

Probe	Monomer	Abbautemp.	Abbautemperaturen		Polymergehalt	
		Polymer / °C	Komposit / °C		Gew.-%	
Mg-M11	–		430	515		
OPV-90	BuA	421	417	515	28	
OPV-92	BuMA	348	294	378	515	49
OPV-94	Styrol	430	437	515	25	

ten. Im Vergleich zum Poly(butylmethacrylat) wurde die Abbautemperatur um 30°C erhöht. Zusätzlich besitzt das Komposit eine kleine Abbaustufe bei 294°C. Da Poly(butylmethacrylat) bei dieser Temperatur ebenfalls einen beginnenden Abbau in Form einer Schulter in der Abbaukurve zeigt, ist davon auszugehen, daß bei dieser Temperatur bereits eine teilweise Zersetzung des Polymers beginnt. Bei den BuA und Styrol basierten Kompositen ist dagegen kein eindeutiger Einfluß des Hybrids auf die thermischen Eigenschaften des Polymers zu erkennen. Dies mag damit zusammenhängen, daß die Zersetzungstemperaturen der entsprechenden Polymere und die erste Abbaustufe des Mg/MPTMS-Hybrids eng beieinander liegen. Es ist unwahrscheinlich, daß höhere Abbautemperaturen mit diesen Materialien überhaupt erreicht werden können, da sich aufgrund der relativ niedrigen Polymergehalte kein Barriere-Effekt der Hybridpartikel entfalten kann. Die thermische Stabilisierung erfolgt hier vornehmlich über die Vernetzung des Polymers durch kovalente Bindungen zum Hybridmaterial, die bei etwa 430°C gespalten werden. Bei 515°C zeigen alle untersuchten Polymerkomposite eine letzte Abbaustufe, die mit der im Mg/MPTMS-Hybrid zusammenfällt. Hier verlieren die Proben letzte organische Bestandteile, bei denen es sich in erster Linie um die am Silicium gebundenen Propylgruppen handelt.

Mit Hilfe der DSC und rheologischer Messungen lassen sich weitere Informationen über den Aufbau der Polymerkomposite gewinnen. Abbildung 4.41 zeigt die DSC-Kurven der einzelnen Mg/MPTMS-Polymerkomposite. Die Mg/MPTMS/BuA- und Mg/MPTMS/BuMA-Komposite besitzen jeweils zwei Glasübergänge, von denen der erste mit etwa –45°C für das BuA- und ca. 35°C für das BuMA-Komposit jeweils dem des Homopolymers entspricht. Der zweite Glas-



(a) Mg/MPTMS/Acrylat-Polymerkomposite

(b) Mg/MPTMS/Styrol-Polymerkomposite

Abbildung 4.41: DSC-Kurven von Mg/MPTMS-Polymerkompositen auf der Basis verschiedener Monomere im Vergleich. Heizrate: 5 K min^{-1} .

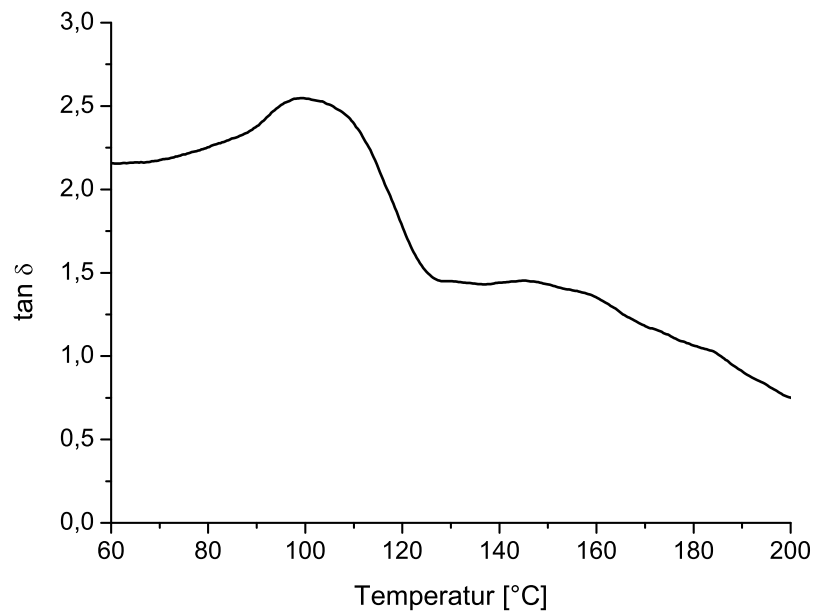
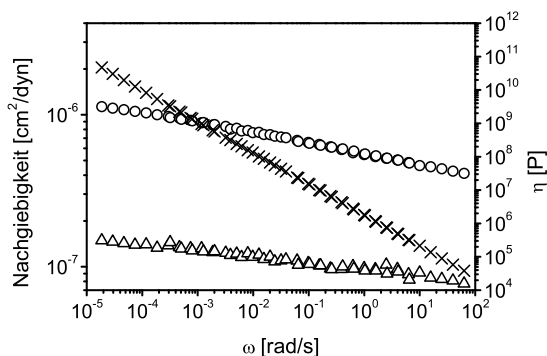
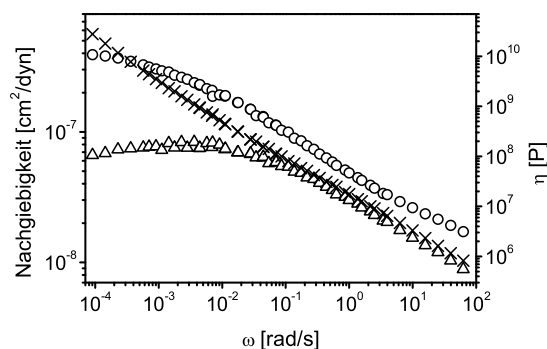


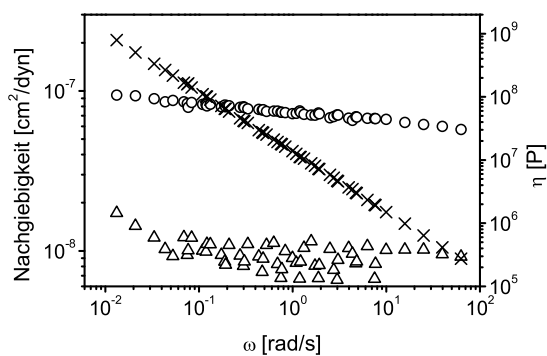
Abbildung 4.42: Verlauf des Verlustfaktors in Abhängigkeit von der Temperatur für das Mg/MPTMS/Styrol-Komposit.



(a) Mg/MPTMS/BuA-Polymerkomposit



(b) Mg/MPTMS/BuMA-Polymerkomposit



(c) Mg/MPTMS/Styrol-Polymerkomposit

○ J'
 △ J''
 × $\tan \delta$

Abbildung 4.43: Verlauf von Speicher- und Verlustmodul und der komplexen Viskosität in Abhängigkeit von der Frequenz für drei verschiedene Mg/MPTMS-Polymerkomposite.

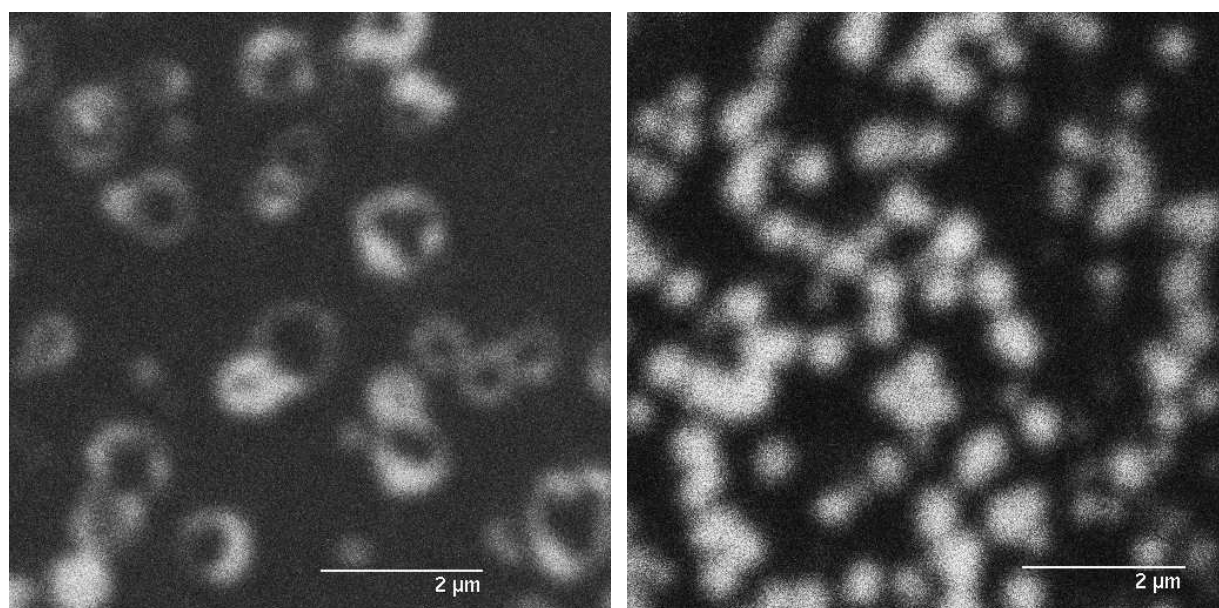
übergang ist für beide Acrylatkomposite gleich und liegt bei 112°C. Das Styrolkomposit scheint keinen Glasübergang zu besitzen. Dies könnte mit einer starken Vernetzung zusammenhängen. Zur genaueren Untersuchung dieser Beobachtung wurde die Probe daher zusätzlich rheologisch vermessen. In Abbildung 4.42 ist der Verlauf des Verlustfaktors ($\tan \delta$) in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Wie an dem lokalen Maximum zu erkennen ist, weist die Probe doch einen Glasübergang auf, der bei 100°C liegt. Dieser entspricht dem des reinen Polystyrol. Ein zusätzlicher Glasübergang, wie bei den Acrylat basierten Kompositen, ist jedoch nicht zu erkennen.

Die vollständigen Ergebnisse der rheologischen Untersuchungen sind in Abbildung 4.43 zusammengestellt. Bei allen Polymerkompositen strebt die komplexe Viskosität für sehr kleine Frequenzen ($\omega \rightarrow 0$) gegen unendlich. Dieses Verhalten ist typisch für viskoelastische Feststoffe wie

sie z. B. vernetzte Polymere darstellen. Daß die Produkte vernetzt sind, läßt sich auch am Verlauf von Speicher- (J') und Verlustnachgiebigkeit (J'') erkennen. Über den gesamten Frequenzbereich verläuft J' oberhalb von J'' . Dies bedeutet, daß viskose Eigenschaften nur eine untergeordnete Rolle spielen und die Proben unter der Scherbelastung „formstabil“ bleiben.

Bei den BuA und Styrol basierten Polymerkompositen fallen die Werte der Nachgiebigkeiten nur geringfügig mit zunehmender Frequenz. Entsprechend der gegen unendlich strebenden komplexen Viskosität entfällt bei diesen Proben die Fließzone. Ein gummielastisches Plateau oder Glasplateau ist nicht zu erkennen. Dies ist eigentlich ein Indiz für eine starke Vernetzung innerhalb des Polymerkomposits. Dem steht jedoch ein relativ hoher Verlustfaktor gegenüber, der bei allen untersuchten Proben zwischen 0,1 und 0,7 liegt. Erfahrungsgemäß ist der Verlustfaktor stark vernetzter Polymere ein bis zwei Potenzen kleiner [129]. Aus diesem Grund ist davon auszugehen, daß das Polymer im Komposit nur mäßig vernetzt ist und die geringe Frequenzabhängigkeit von Speicher- und Verlustnachgiebigkeit auf die sterische Fixierung der Polymerketten auf dem Hybridmaterial zurückzuführen ist. Ein weiterer Grund könnte der allgemein geringe Polymergehalt der BuA- und Styrol-Polymerkomposite sein (Tabelle 4.8), der zu einer Dominanz des Hybridmaterials in den rheologischen Eigenschaften führt. Im Vergleich dazu zeigt das Mg/MPTMS/BuMA-Komposit, das mit 49 Gew.-% den doppelten Polymergehalt aufweist wie das entsprechende Styrol-Polymerkomposit, einen betonter polymeren Charakter. Speicher- und Verlustnachgiebigkeit in Abbildung 4.43 (b) zeigen den typischen Verlauf eines leicht vernetzten Polymers. Bei etwa $10^{-4} \text{ rad s}^{-1}$ wird ein gummielastisches Plateau mit $4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ dyn}^{-1}$ erreicht, das dem des reinen Poly(butylmethacrylat) entspricht. Dies zeigt, daß die eigentliche Beweglichkeit der Polymersegmente im Polymerkomposit erhalten bleibt. Es ist daher wahrscheinlich, daß die von der Hybridoberfläche aus wachsenden Polymerketten fast ausschließlich mit freiem Monomer reagieren. Reaktionen der wachsenden Polymerkette mit Hybrid gebundenen Methacryloxygruppen sind dabei eher selten und führen bevorzugt zum Kettenabbruch.

Mit Hilfe des CLSM läßt sich der Einfluß der unterschiedlichen Polymergehalte auf die Kompositstruktur sichtbar machen. In Abbildung 4.44 sind die Fluoreszenzbilder eines BuMA und eines Styrol basierten Polymerkomposits wiedergegeben. Deutlich zeichnet sich die sphärische Gestalt der Partikel ab, wie sie für Emulsionspolymerisate typisch ist. Die Durchmesser der Par-



(a) Mg/MPTMS/BuMA (OPV-92/1).

(b) Mg/MPTMS/Styrol (OPV-94/1).

Abbildung 4.44: CLSM-Aufnahmen verschiedener Mg/MPTMS-Polymerkomposite.

tikel liegen bei den BuMA-Kompositen zwischen 700 nm und 900 nm und im Fall der Styrolbasierten Komposite zwischen 500 nm und 600 nm. Damit liegt die Größe der Kompositpartikel in der gleichen Größenordnung wie die der eingesetzten org./anorg. Hybride mit 700 nm bis 800 nm. Auffällig ist, daß die Partikel des Polystyrolkomposits im Schnitt etwas kleiner sind als die des Hybridmaterials. Dies muß der Einwirkung des Ultraschalls bei der Erzeugung der Emulsion zugeschrieben werden, die zu einer weiteren Zerkleinerung der Partikel führt. Der im Vergleich zum BuMA-Komposit geringere Polymergehalt der Proben reicht in diesem Fall nicht aus, diesen Effekt zu kompensieren. Im Gegensatz dazu hat der Durchmesser der BuMA-Komposite im Schnitt leicht zugenommen, wie es bei den hohen Polymergehalten zu erwarten ist. Ein weiteres, interessantes Charakteristikum der abgebildeten Proben ist die unterschiedliche Verteilung des Fluoreszenzfarbstoffs innerhalb der Partikel. Gleichen die Mg/MPTMS/Styrol-Komposite mit einer homogenen Verteilung des Fluoreszenzfarbstoffs innerhalb des Partikels noch dem eingesetzten Hybridmaterial (s. Abbildung 4.22 (a), S. 73), so weisen die BuMA-Komposite nur an den Partikelrändern Fluoreszenz auf. Dies zeigt, daß bei dem BuMA-Komposit das Polymer die Partikel vollständig umschließt und ein Eindringen des Fluoreszenzfarbstoffs verhindert. Es muß daher von einer *Core-Shell*-Struktur ausgegangen werden, wobei anhand der CLSM-Daten

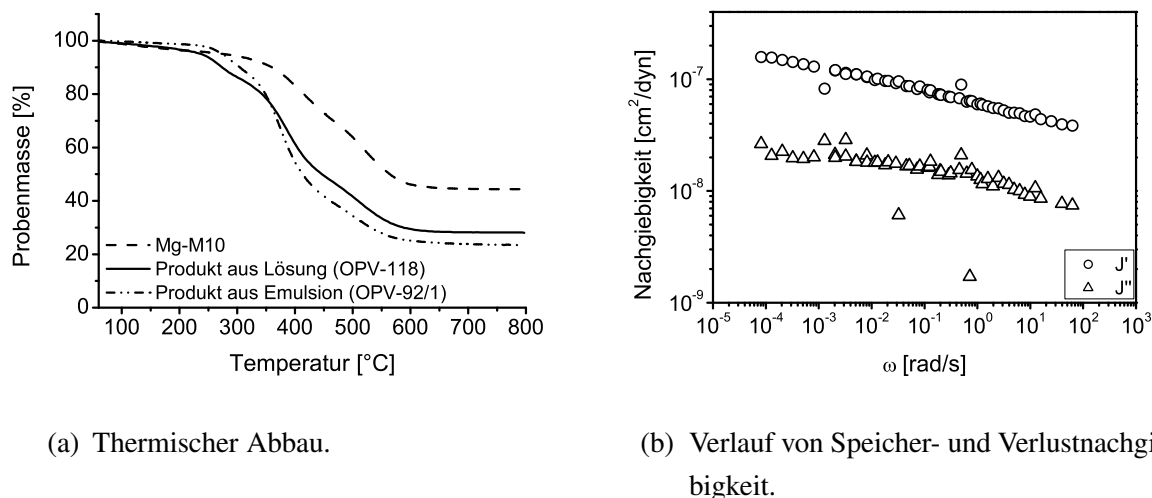


Abbildung 4.45: Ergebnisse der thermischen Analyse und rheologischer Messungen eines Mg/MPTMS/BuMA-Komposits aus Lösung (OPV-118).

nicht entschieden werden kann, ob und in welchem Ausmaß das Polymer die Schichten des Hybridmaterials durchdringt. Das Fehlen dieser Struktur bei dem Styrolkomposit läßt sich mit dem geringen Polymergehalt der Probe erklären. Dieser führt dazu, daß die Hybridpartikel nur unvollständig von Polymer umschlossen werden und so der Fluoreszenzfarbstoff in die Partikel diffundiert, wo er adsorbiert wird.

Polymerisation in Lösung

Aufgrund ihres hydrophoben Charakters lassen sich die Mg/MPTMS-Hybride hervorragend in unpolaren Lösungsmitteln dispergieren. Aus diesem Grund wurde versucht, Polymerkomposite über eine Lösungspolymerisation herzustellen. Hierzu wurde BuMA in Gegenwart eines Mg/MPTMS-Hybrids in Toluol polymerisiert. Die Reaktion mußte wegen einer zu hohen Viskosität bereits nach 3 h abgebrochen werden. Dies zeigt, daß es zu einer weitreichenden Vernetzung von Polymer und Hybrid gekommen ist, bei der das Hybrid in der polymeren Matrix dispergiert wurde. Die IR-Spektren gleichen denen der entsprechenden Polymerkomposite aus der Emulsionspolymerisation. Ein Vergleich der C=C-Schwingungsbande mit der MgO-Referenzbande bei 546 cm^{-1} zeigt, daß etwa 40 % der Doppelbindungen umgesetzt wurden. Dies spricht für einen relativ hohen Umsatz an Methacryloxygruppen auf dem Hybrid während der Polymerisation und

erklärt die starke Vernetzung. Der im Unterschied zur Emulsionspolymerisation schnelle Viskositätsanstieg läßt sich damit erklären, daß die Reaktion hier nicht in abgeschlossenen Micellen stattfindet und sich so ein weitreichendes Netzwerk ausbilden kann.

In der thermischen Analyse zeigen die Komposite aus Lösung die gleichen Abbaustufen wie die Produkte aus der Emulsionspolymerisation, s. Abbildung 4.45 (a). Allerdings liegt die Hauptabbaustufe des Polymers etwa 10°C höher als bei dem Polymerkomposit aus der Emulsion. Die Polymergehalte der Komposite liegen unter denen der Emulsionsprodukte. Hierbei muß allerdings berücksichtigt werden, daß die Reaktion vorzeitig abgebrochen wurde, wodurch die Reaktionszeit 2 h kürzer war. Große Unterschiede zeigen sich in der DSC und Rheologie. Trotz des relativ hohen Polymergehalts besitzt das Polymerkomposit aus der Lösungspolymerisation keinen Glasübergang. Dieses für stark vernetzte Polymere typische Verhalten wird durch den Verlauf von Speicher- und Verlustnachgiebigkeit in Abbildung 4.45 (b) bestätigt, die weder das gummielastische Plateau noch ein Glasplateau erkennen lassen. Trotzdem zeigt die leichte Zunahme der Nachgiebigkeit, daß eine gewisse Restbeweglichkeit in den Polymersegmenten erhalten geblieben ist.

Ultraschall initiierte Emulsionspolymerisationen

Eines der größten Probleme im Zusammenhang mit der Polymerisation auf den Hybridmaterialien ist die Heterogenität der Reaktion, da die Hybride im Reaktionsmedium nicht löslich sind. Dadurch ist die Polymerisation bezüglich des Hybrids diffusionskontrolliert. Gleiches gilt für die Startreaktion am Hybrid durch Initiatorradikale. Aus diesem Grund ist die Wahrscheinlichkeit größer, daß Initiatorradikale und im weiteren auch die Polymerradikale bevorzugt mit in der Lösung befindlichen Monomeren reagieren und nicht mit den auf den Hybrid befindlichen Methacryloxygruppen. Die Lösung dieses Problems könnte in der Verwendung von Ultraschall für die Initiierung der Polymerisation bestehen. Wie CHOU et al. zeigen konnten, zerfällt SDS unter dem Einfluß von Ultraschall in ein Dodecyl-Radikal und ein Sulfat-Radikalanion [134, 135]. Beide Radikale besitzen unter diesen Bedingungen eine ausreichende Lebensdauer und genügend hohe Reaktivität, um eine Polymerisation zu starten. Aufgrund der hydrophoben Eigenschaften der MPTMS-Hybride sollten durch die Solubilisierung und Adsorption neben Monomer auch

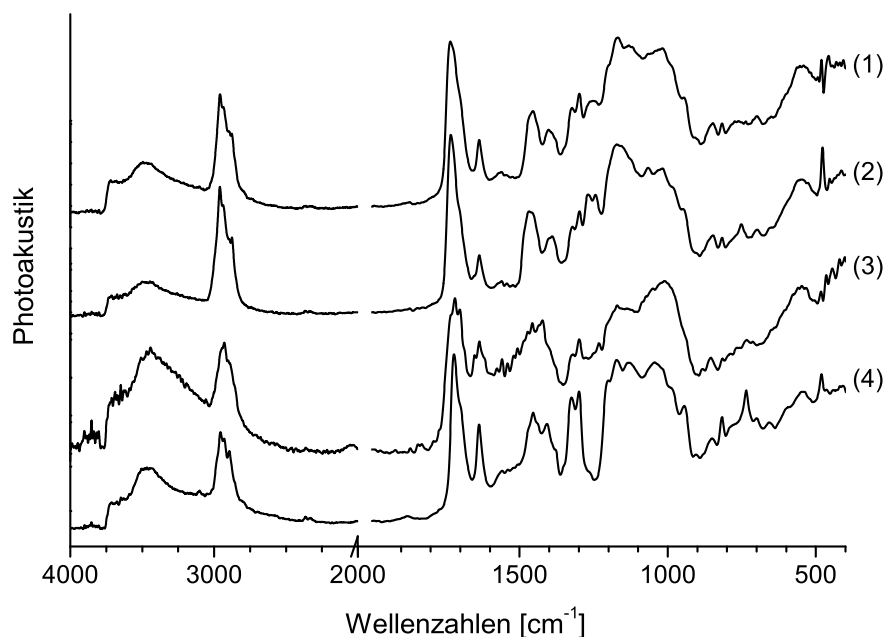


Abbildung 4.46: FT-IR-Spektren verschiedener Polymerkomposite, die über Ultraschall initiierte Emulsionspolymerisationen hergestellt wurden. (1) Mg/MPTMS/BuA, (2) Mg/MPTMS/BuMA, (3) Mg/MPTMS/Styrol und (4) Mg/MPTMS-Hybrid.

SDS-Moleküle auf der Hybridoberfläche vorhanden sein. Zerfallen diese an der Hybridoberfläche in Radikale, können sie dort direkt mit den Methacryloxygruppen reagieren und eine Polymerisation starten. Die Diffusion eines Radikals auf die Partikeloberfläche wäre damit nicht mehr notwendig. Zusätzlich sollte sich die weitere Zerkleinerung des Hybridmaterials durch die Einwirkung des Ultraschalls positiv bemerkbar machen, da sie zu einer Vergrößerung der spezifischen Oberfläche führt.

Um dies näher zu untersuchen, wurden verschiedene Monomere mit Mg/MPTMS-Hybriden unter Ultraschallbedingungen polymerisiert. Abbildung 4.46 zeigt die IR-Spektren der gewonnenen Polymerkomposite. Entsprechend der verwendeten Monomere sind in den Spektren die bereits beschriebenen charakteristischen Banden der Polymerkomposite zu sehen. Alle Komposite zeigen eine Abnahme in der C=C-Schwingung und die neue asymmetrische C–O-Schwingung der polymerisierten Methacryloxygruppen des Hybrids. Verglichen mit den Produkten aus dem Standard-Emulsionsverfahren zeigen diese Polymerkomposite in den IR-Spektren keine struktu-

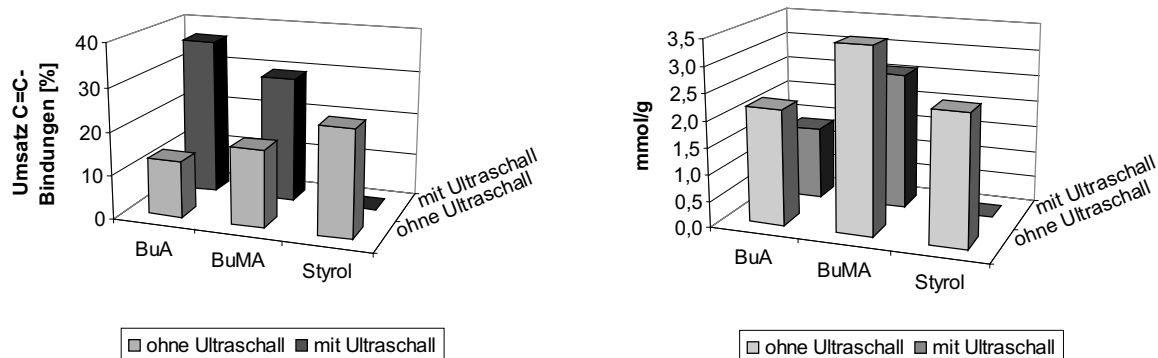
Tabelle 4.9: Ergebnisse der thermischen Analyse für die Produkte aus der Ultraschallpolymerisation. Heizrate DSC: 20 K min⁻¹.

Probe	Monomer	T_G	Abbaustufen		
			Komposit		Homopolymer
		°C	°C	°C	°C
Mg-M10	–	–	408	520	
OPV-122	BuA	168	400	518	421
OPV-121	BuMA	176	331	501	348
OPV-210	Styrol	–	409	517	430

rellen Unterschiede. Eine Ausnahme bildet in diesem Fall das Produkt aus der Umsetzung des Mg/MPTMS-Hybrids mit Styrol (vgl. Abbildung 4.46 (3)). Hier zeigt das IR-Spektrum keinerlei für Polystyrol charakteristische Banden, so daß davon ausgegangen werden muß, daß die Polymerisation mit dem Hybridmaterial nicht stattgefunden hat.

Die Ergebnisse der thermischen Analyse sind in Tabelle 4.9 zusammengefaßt. Sie bestätigen die bereits im Zusammenhang mit den IR-Spektren gemachte Beobachtung, daß mit Styrol kein Umsatz erzielt wurde. Die Werte des Produkts entsprechen denen des eingesetzten Mg/MPTMS-Hybrids. Die Acrylat basierten Komposite zeigen im Vergleich mit den Polymerkompositen aus der herkömmlichen, mit KPS initiierten Emulsionspolymerisation höhere Glasstemperaturen (vgl. Abbildung 4.41). Hierfür ist die höhere Heizrate verantwortlich, bei denen die Messungen durchgeführt wurden. Da es sich beim Glasübergang um einen kinetischen Effekt handelt, zeigen Aufheizkurven bei höheren Heizraten einen späteren Glasübergang, d. h. höhere Glasstemperaturen. Auffällig ist, daß die Proben aus der Ultraschall-Polymerisation nicht mehr den Glasübergang des entsprechenden Homopolymers zeigen. Dieser ist bei den Polymerkompositen, die über die KPS initiierte Emulsionspolymerisation hergestellt wurden, noch vorhanden.

Im Vergleich mit den Homopolymeren zeigen die Acrylat-Polymerkomposite (OPV-121 und OPV-122) deutlich niedrigere Zersetzungstemperaturen als zu erwarten. Das Polymer wird dabei vollständig abgebaut. Es verbleiben nur geringe organische Reste, die bei der für die Komposite gewohnten Temperatur oberhalb von 500°C abgebaut werden. Ein Grund für diese frühe Zerset-



(a) Umsatz der Vinylgruppen des Hybrids. Bestimmung aus IR-Spektren.

(b) Polymergehalte in mmol Monomer pro Gramm Komposit. Berechnung aus TGA-Daten.

Abbildung 4.47: Vergleich der Polymergehalte und umgesetzten Doppelbindungen bei einfacher Emulsionspolymerisation und Ultraschall initiierte Polymerisation. Reaktionszeiten ohne Ultraschall 5 h, mit Ultraschall 1 h.

zung könnte in den Reaktionsbedingungen zu suchen sein. Unter der Einwirkung des Ultraschalls bilden sich in wäßrigen Medien durch die Homolyse von Wasser Hydroxyl- und Wasserstoffradikale [136]. Es ist daher denkbar, daß sich insbesondere durch die Reaktion von Hydroxylradikalen mit dem Polymer im Komposit Peroxidgruppen bilden, die die thermische Stabilität des Produkts herabsetzen [23].

In Abbildung 4.47 sind der Umsatz der Methacryloxygruppen auf dem Hybrid und die Polymergehalte der hergestellten Komposite für die normale und die über Ultraschall initiierte Emulsionspolymerisation gegenübergestellt. Verglichen mit der KPS initiierten Emulsionspolymerisation liegt der Umsatz der Methacryloxygruppen bei Verwendung von Ultraschall selbst bei kürzeren Reaktionszeiten um das Zwei- bis Dreifache höher. Hinsichtlich der geringen Schwankungen von etwa 5 % innerhalb der Probenreihen mit und ohne Ultraschall muß berücksichtigt werden, daß die Werte der Umsatzbestimmungen in Abbildung 4.47 (a) aus IR-Spektren gewonnen wurden. Wie in Abschnitt 3.5 dargelegt, ist diese Methode mit einem relativ großen Fehler behaftet, so daß die Streuung der Werte als statistischer Fehler angesehen werden muß. Insgesamt bestätigen die Ergebnisse die eingangs diskutierte Annahme, daß an der Hybridoberfläche adsorbiertes SDS bei der Initiierung eine entscheidende Rolle spielt. Das verwendete Monomer hat dabei keinerlei Einfluß auf den Umsatz der Methacryloxygruppen des Hybridmaterials.

Die Polymergehalte der mit Hilfe von Ultraschall hergestellten Komposite sind allgemein niedriger als bei denen, die aus der normalen Emulsionspolymerisation gewonnenen wurden. Dies ist in erster Linie auf die kürzeren Reaktionszeiten zurückzuführen. Gleichzeitig ist jedoch der Umsatz bezüglich der Methacryloxygruppen deutlich höher. Dies könnte zwei verschiedene Gründe haben. Entweder sind die auf dem Hybrid gebundenen Polymerketten im Schnitt kürzer als bei den Kompositen aus der KPS initiierten Polymerisation oder es wurden pro Polymerkette mehr Methacryloxygruppen eingebaut. Aufgrund der sterischen Gegebenheiten auf den Hybridmaterialien sowie den Beobachtungen, die bei den anderen Mg/MPTMS-Kompositen gemacht wurden, ist letzteres jedoch fraglich.

Die Ergebnisse stehen im Einklang mit der Verschiebung der Glasübergänge zu höheren Temperaturen sowie den rheologischen Untersuchungen. Die Kurven der rheologischen Größen entsprechen im Verlauf den bereits weiter oben im Zusammenhang mit der Emulsionspolymerisation diskutierten. Speicher- und Verlustnachgiebigkeit zeigen über den gesamten Frequenzbereich nur einen leichten Anstieg zu niedrigeren Frequenzen. Die Speichernachgiebigkeit verläuft dabei immer oberhalb der Verlustnachgiebigkeit. Die komplexe Viskosität strebt für niedrige Frequenzen gegen unendlich. Wie schon bei den Polymerkompositen aus der normalen Emulsionspolymerisation handelt es sich auch bei diesen Produkten um viskoelastische Feststoffe. Ihr Verhalten ähnelt dabei vernetzten Polymeren. Der geringe Anstieg der Speichernachgiebigkeit zu niedrigen Frequenzen zeigt, daß die Proben nur begrenzt zur Relaxation befähigt sind. Zusammen mit den geringen Polymergehalten der Komposite weist dies auf eine Belegung der Hybridpartikel mit relativ kurzen Polymerketten hin.

4.4.2 Polymerkomposite mit Ni/MPTMS Hybridmaterialien

Anhand der IR-Spektren in Abbildung 4.48–4.50 ist zu erkennen, daß mit allen drei untersuchten Monomeren erfolgreich Ni/MPTMS-Polymerkomposite hergestellt wurden. Das Spektrum des BuA-Polymerkomposits (Abbildung 4.48) zeigt neben den charakteristischen Schwingungsbanden des Hybrids die für das Polymer typischen Absorptionsbanden. Am auffälligsten ist die neue C–O-Schwingung bei 1261 cm^{-1} . Die Carbonylschwingung hat einen Shift zu höheren Wellenzahlen (1733 cm^{-1}) erfahren und liegt zwischen den entsprechenden Absorptionsbanden

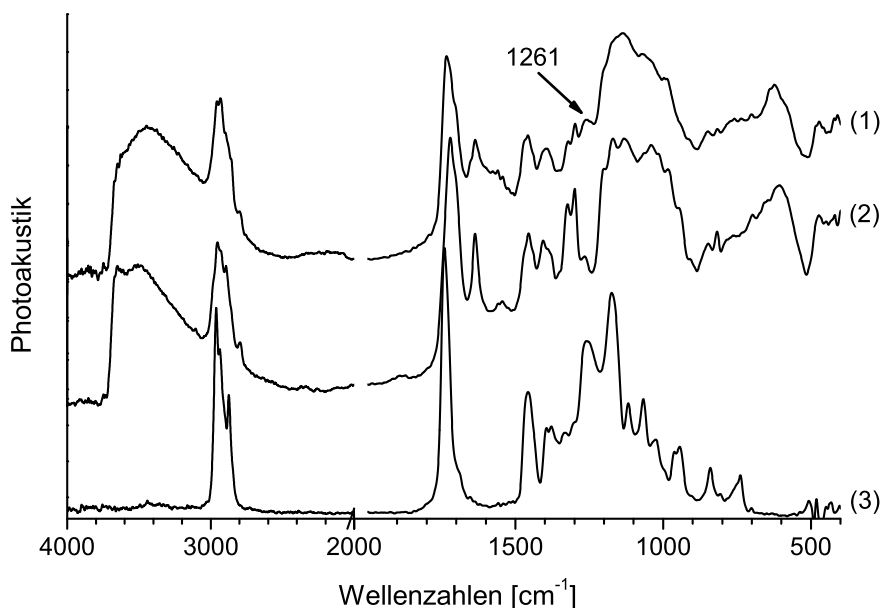


Abbildung 4.48: Vergleich der FT-IR-Spektren von (1) Ni/MPTMS/BuA-Polymerkomposit, (2) Ni/MPTMS und (3) Poly(butylacrylat).

des Hybrids und des Homopolymeren. Die Lage dieser Bande erklärt sich aus der Überlagerung der beiden Carbonylschwingungen von Hybrid und Polymer und der Assoziation dieser Gruppe über Wasserstoffbrücken. Diese starke Assoziation ist auch an der Verbreiterung der OH-Bande zwischen 3700cm^{-1} und 3000cm^{-1} zu sehen. Von der Assoziation durch Wasserstoffbrücken sind sowohl die Carbonylgruppen des Polymers als auch die der Methacryloxygruppen des Hybrids betroffen. Wie schon im Hybrid, zeigt sich dies anhand der Schulter bei etwa 1700cm^{-1} , die von assoziierten Methacryloxygruppen stammt. Bei den Schwingungsbanden, die auf das Silikat im Komposit zurückzuführen sind, treten ebenfalls Änderungen auf, die auf die Wechselwirkungen zwischen Polymer und Hybrid zurückzuführen sind. Interessant ist in diesem Zusammenhang die Änderung der Bande bei 606cm^{-1} , die der Si–O–Ni-Schwingung zugeordnet wird. Im Polymerkomposit liegt das Maximum dieser Bande bei höheren Wellenzahlen. Es kann nicht eindeutig festgestellt werden, ob dieser Shift auf einer Zunahme der Bindungsstärke beruht oder durch Fermi-Resonanz verursacht wird. Unter Berücksichtigung der besonderen elektronischen Struktur des Nickels ist eine nachträgliche Zunahme der Si–O–Ni-Bindungsstärke aber

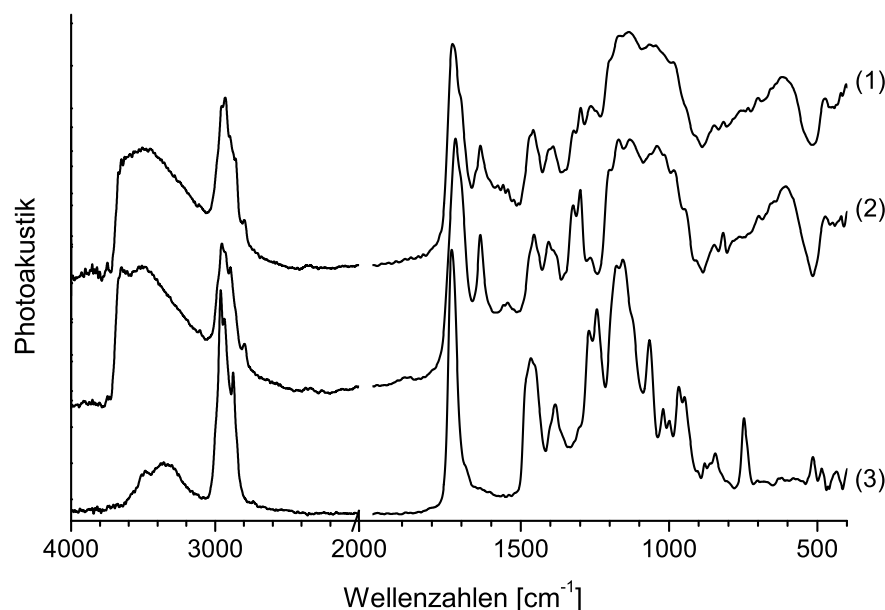
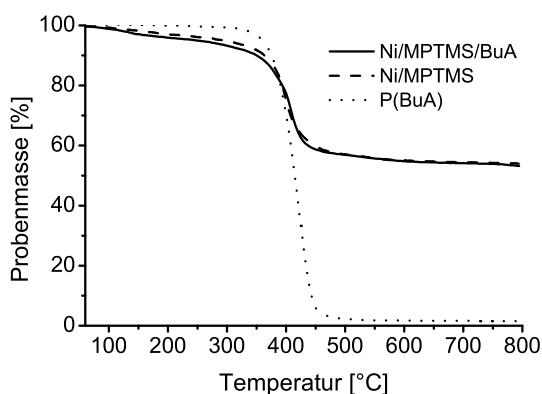


Abbildung 4.49: Vergleich der FT-IR-Spektren von (1) Ni/MPTMS/BuMA-Polymerkomposit, (2) Ni/MPTMS und (3) Poly(butylmethacrylat).

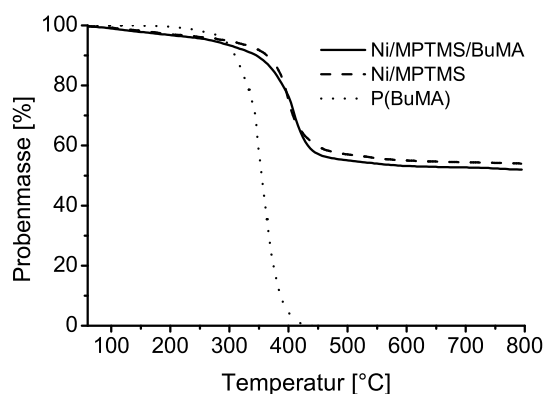
durchaus denkbar. Da Nickel freie d-Orbitale besitzt, ist es in der Lage, Komplexe zu bilden. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß das Nickel im Hybridmaterial teilweise komplexiertes Wasser enthält, welches während der Herstellung des Polymerkomposits und bei nachträglichen Alterungsprozessen aus der Ligandensphäre entfernt wird und so zu dem beobachteten Shift der Absorptionsbande führt.

Ähnlich den Mg/MPTMS-Polymerkompositen hat auch bei diesen Produkten die Absorptionsbande der Methacryloxygruppe bei 1637 cm^{-1} an Intensität verloren, so daß ein Teil der Doppelbindungen des Hybrids während der Polymerisation umgesetzt worden sein muß. Die noch immer starke C=C-Absorption zeigt aber auch, daß dieser Anteil nur gering ist. Eine vorsichtige Abschätzung anhand der Referenzbande bei 473 cm^{-1} ergibt einen Umsatz von etwa einem Prozent.

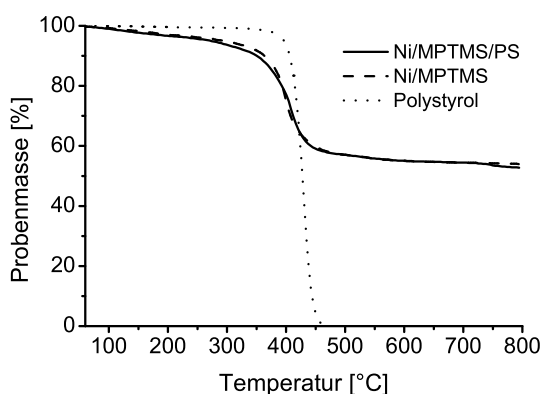
Im IR-Spektrum des Ni/MPTMS/BuMA-Komposits in Abbildung 4.49 zeigt sich ebenfalls der gewohnte Shift der Carbonylbande zu höheren Wellenzahlen. Aus Form und Lage der Carbonylbande kann bei diesem Produkt ebenfalls auf eine Assoziation der Carbonylgruppen durch



(a) Ni/MPTMS/BuA-Komposit



(b) Ni/MPTMS/BuMA-Komposit



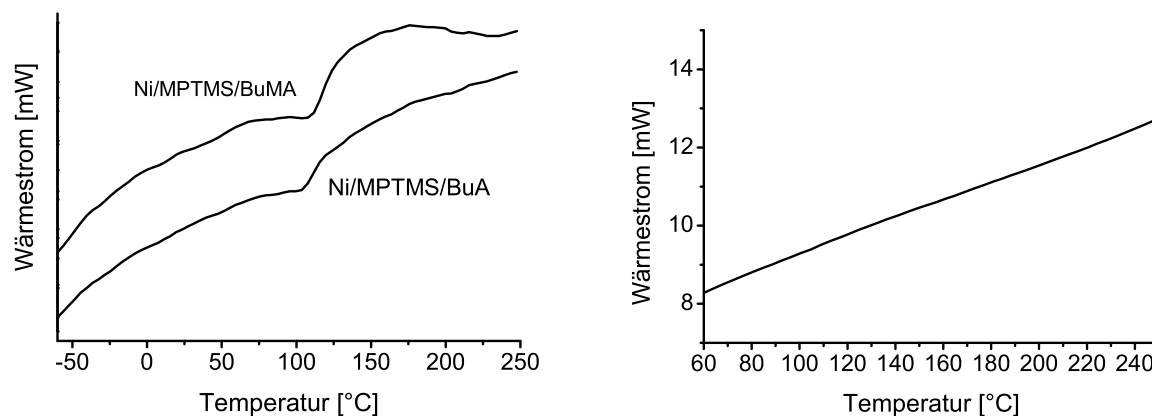
(c) Ni/MPTMS/Styrol-Komposit

Polymergehalte der Ni/MPTMS-Komposite.

Monomer	Polymergehalt
BuA	1,5 %
BuMA	3,7 %
Styrol	2,3 %

Abbildung 4.51: Abbaukurven verschiedener Ni/MPTMS-Polymerkomposite.

Obwohl in den IR-Spektren aller Ni/MPTMS-Komposite die vom Polymer verursachten Banden gut zu erkennen sind, zeigen die Ergebnisse der TGA in Abbildung 4.51, daß die Polymergehalte der Komposite im Vergleich zu den Mg/MPTMS-Polymerkompositen eher gering ausfallen. Unter Berücksichtigung des organischen Anteils, der vom Hybridmaterial stammt, liegen die Polymergehalte zwischen 1–4 %. Es scheint einen Einfluß des Monomers auf den Polymergehalt der Komposite zu geben. So wird der höchste Polymergehalt mit BuMA erzielt, gefolgt von Styrol und BuA. Aufgrund des geringen Polymergehalts besteht zwar die Gefahr, daß die Unterschiede in den Werten auf einer statistischen Streuung beruhen. Auf der anderen Seite bestätigen sie die Reaktivitäten, die bei den Versuchen mit den Mg/MPTMS-Hybriden beobachtet wurden.



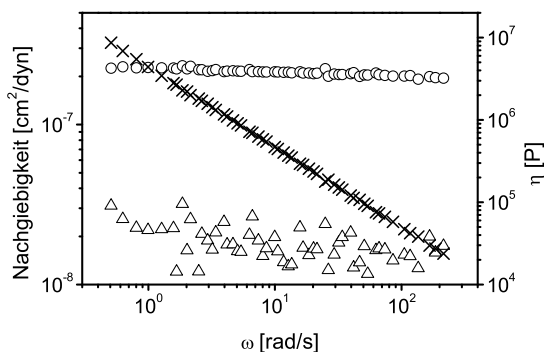
(a) Ni/MPTMS/Acrylat-Komposite

(b) Ni/MPTMS/Styrol-Komposit

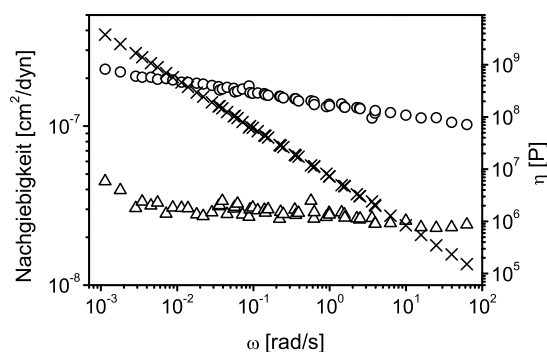
Abbildung 4.52: Vergleich von DSC-Kurven verschiedener Ni/MPTMS-Polymerkomposite. Heizrate: 5 K min^{-1} .

Der eigentliche Abbau erfolgt im Gegensatz zu den Mg/MPTMS-Polymerkompositen in einer einzigen Stufe, wobei die Abbautemperatur unabhängig vom verwendeten Monomer bei 408°C liegt. Sie fällt damit innerhalb der Meßgenauigkeit mit der des eingesetzten Ni/MPTMS-Hybrids zusammen. Es ist daher wahrscheinlich, daß aufgrund des geringen Polymergehalts der thermische Abbau vom Hybrid dominiert wird.

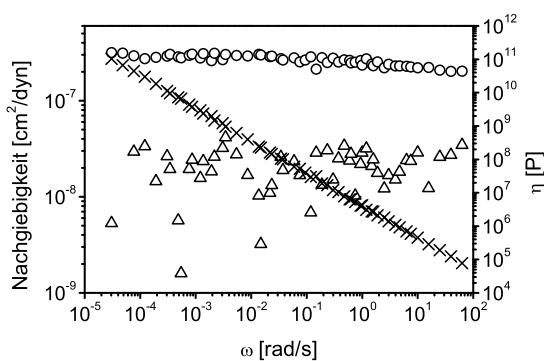
Wie in Abbildung 4.52 zu sehen ist, zeigt keines der Ni/MPTMS-Polymerkomposite einen Glasübergang bei der Temperatur des entsprechenden Homopolymers. Insbesondere bei dem Styrol basierten Polymerkomposit kann mittels DSC überhaupt kein Glasübergang nachgewiesen werden. Die beiden Acrylat-Komposite zeigen dagegen einen Glasübergang bei 112°C (BuA) und 116°C (BuMA). Die geringe Diskrepanz zwischen beiden Temperaturen ist auf Meßungenauigkeiten zurückzuführen. Es ist wahrscheinlich, daß dieser Glasübergang unabhängig vom jeweiligen Monomer ist und hauptsächlich von den Silikatpartikeln, an die das Polymer gebunden ist, bestimmt wird. Da keine für das Homopolymer charakteristischen Glastemperaturen in den Polymerkompositen zu finden sind und gleichzeitig die Polymergehalte niedrig sind, ist davon auszugehen, daß die Polymerketten auf dem Komposit sehr kurz sind. Bei einer starken Vernetzung der Polymerketten mit der Oberfläche der Hybridpartikel sollte kein Glasübergang beobachtet werden.



(a) Ni/MPTMS/BuA-Polymerkomposit



(b) Ni/MPTMS/BuA-Polymerkomposit



(c) Ni/MPTMS/BuA-Polymerkomposit

○ J'
 △ J''
 × $\tan \delta$

Abbildung 4.53: Verlauf von Speicher- und Verlustnachgiebigkeit und der komplexen Viskosität in Abhängigkeit von der Frequenz für drei verschiedene Ni/MPTMS-Polymerkomposite.

Um dies näher zu untersuchen, wurden die Proben rheologisch vermessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.53 dargestellt. Die Kurven der Nachgiebigkeiten und der komplexen Viskosität gleichen denen der Mg/MPTMS-Komposite. Die komplexe Viskosität strebt ebenfalls gegen unendlich, wenn die Frequenz gegen Null geht. Weiterhin steigen sowohl Speicher- (J') als auch Verlustnachgiebigkeit (J'') mit abnehmender Frequenz. Dies zeigt, daß es sich bei den Ni/MPTMS-Polymerkompositen ebenfalls um viskoelastische Feststoffe handelt. Das rheologische Verhalten wird durch die elastischen Eigenschaften dominiert. J' verläuft über den gesamten Meßbereich oberhalb von J'' , so daß eine für unvernetzte Polymere typische Fließzone nicht erreicht wird.

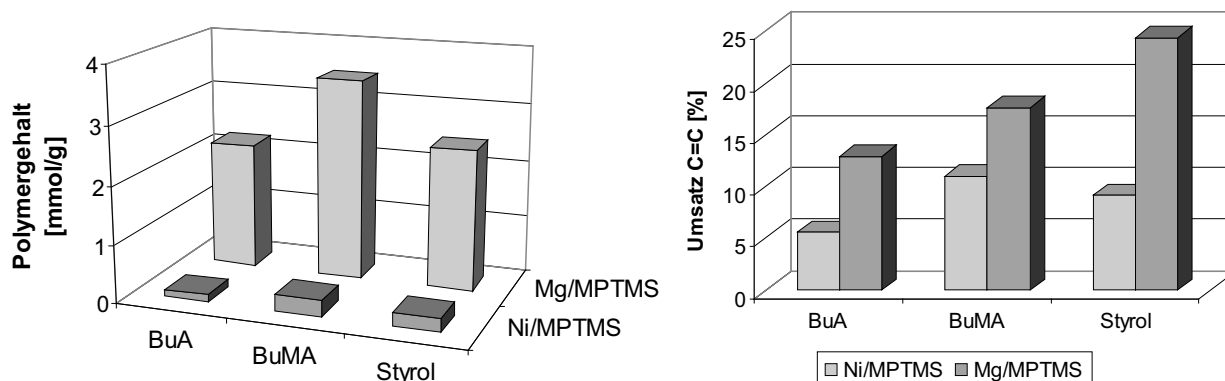
Die Verlustfaktoren liegen in einem Bereich zwischen 0 und 0,25. Dies weist auf relativ stark vernetzte Proben hin. Aufgrund des geringen Polymergehalts der Proben ist jedoch wahrschein-

licher, daß die niedrigen Verlustfaktoren durch sehr kurze Polymerketten verursacht werden. Da kurze Polymerketten nur wenig Möglichkeiten besitzen, die zugeführte Deformationsenergie zu dissipieren, ist ein ähnliches rheologisches Verhalten wie bei vernetzten Polymeren zu erwarten. In diesem Fall würde der Einfluß der Hybridpartikel die rheologischen Eigenschaften dominieren.

4.4.3 Zusammenfassung

Aus den Daten der einzelnen Analyseverfahren ergibt sich, daß sowohl mit den Mg/MPTMS- als auch mit den Ni/MPTMS-Hybriden erfolgreich Polymerkomposite hergestellt werden konnten. Da alle Komposite intensiv extrahiert wurden, kann davon ausgegangen werden, daß während der Polymerisation entstandenes Homopolymer vollständig abgetrennt wurde und das verbleibende Polymer kovalent auf den Hybridmaterialien gebunden ist. Die Ergebnisse aus DSC, Rheologie und den IR-Spektren stützen diese Annahme. So zeigt sich in allen IR-Spektren eine Abnahme der Doppelbindung der Methacryloxygruppen auf dem Hybridmaterial. Zusammen mit dem Shift der C–O-Schwingung zu kleineren Wellenzahlen bedeutet dies, daß ein Teil dieser Gruppen polymerisiert wurde. Dies deckt sich mit den rheologischen Daten. Die komplexe Viskosität und die Nachgiebigkeiten zeigen den typischen Verlauf eines vernetzten Produktes, wie es bei der Polymerisation des Monomeren auf dem Hybrid entstehen sollte.

Wie Abbildung 4.54 (b) zeigt, sind die Umsätze bezüglich der Doppelbindungen des Hybrids allgemein gering, wobei die Umsätze bei den Mg/MPTMS-Kompositen immer über denen der Ni/MPTMS-Komposite liegen. Dieser Trend setzt sich bei den Polymergehalten fort. Der maximale Polymergehalt wird bei der Verwendung von BuMA als Monomer erhalten. Mit $3,5 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ist der Polymergehalt des Mg/MPTMS/BuMA-Komposits 12 mal höher als der Gehalt im entsprechenden Ni/MPTMS-Komposit. Ähnliches gilt für die Polymerkomposite mit den anderen Monomeren. Der Grund hierfür ist in den präparativen Bedingungen zu suchen. Es war nicht möglich, die Ni/MPTMS-Hybride so gut wie die Mg/MPTMS-Hybride im Reaktionsmedium zu dispergieren. Vor allem während der Reaktion kam es zur Agglomeration und zu Ablagerungen an der Reaktorwand. Die damit verbundene Verkleinerung der spezifischen Oberfläche ist daher sicher einer der Hauptgründe für die geringen Umsätze.



(a) Polymergehalte in mmol Monomer pro Gramm Komposit.

(b) Umsatz der Methacryloxygruppen des Hybrids.

Abbildung 4.54: Vergleich der Polymergehalte und der umgesetzten Methacryloxygruppen bei Mg/MPTMS- und Ni/MPTMS-Polymerkompositen.

Bei einer einfachen Homopolymerisation nimmt die Reaktivität der verwendeten Monomere in der Reihenfolge BuA > BuMA \gg Styrol ab. Ein Vergleich der Polymergehalte in Abbildung 4.54 (a) zeigt dagegen eine geänderte Reihenfolge, in der die Polymerkomposite mit BuMA die höchsten Polymergehalte aufweisen, gefolgt von den Styrol- und BuA-Polymerkompositen. Daß es sich hierbei lediglich um eine statistische Streuung der Meßwerte handelt, muß ausgeschlossen werden, da dieser Trend sowohl bei den Mg/MPTMS- als auch Ni/MPTMS-Polymerkompositen gefunden wird. Der Grund für die geänderten Reaktivitäten muß in der Verfügbarkeit der entsprechenden Monomere am Reaktionsort – der Oberfläche der Hybridpartikel – begründet liegen. Daher spielen hier Parameter wie Diffusionskoeffizienten, sterische Effekte, der Gel-Effekt auf der Hybridoberfläche und die Absorption von Monomer und Emulgator bzw. der Benetzungsgrad des Hybrids eine entscheidende Rolle.

Die Polymerisation auf dem Hybridmaterial führt allgemein zu einer starken Erhöhung der Glasstemperatur. Sind die Polymergehalte hoch genug, wie im Fall der Mg/MPTMS/Acrylat-Komposite, ist zusätzlich ein zweiter Glasübergang zu sehen, der dem des Homopolymeren entspricht. Bezüglich der Bindungsverhältnisse der Polymerketten im Komposit sind hier also verschiedene Bereiche zu unterscheiden. Solche, in denen die Polymerketten in ihrer Beweglichkeit stark eingeschränkt werden, und andere, in denen die Segmentbeweglichkeit nicht beeinflusst wird.

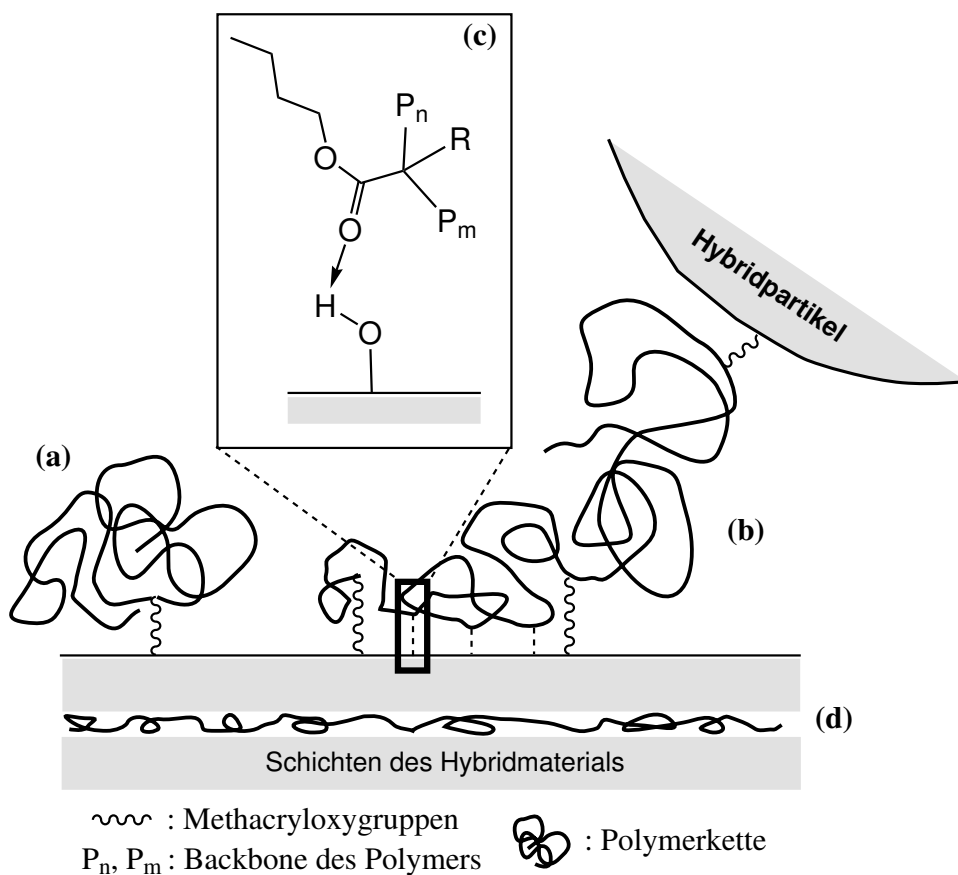


Abbildung 4.55: Zustände, in denen die Polymerketten an den Hybridpartikeln gebunden sein können. (a) Die Polymerkette ist nur über eine Methacryloxygruppe mit dem Hybrid verbunden. (b) Vernetzung von zwei Hybridpartikeln. (c) Fixierung von einzelnen Polymersegmenten über Wasserstoffbrücken. (d) Interkaliertes Polymer.

Bei der Diskussion der Ergebnisse muß die besondere Bedeutung der kovalenten Bindung zwischen Polymer und Hybridmaterial berücksichtigt werden. Eine Vernetzung des Komposits kann nur über die MPTMS-Gruppen des Hybrids stattfinden. Die verwendeten Monomere selbst besitzen keine Möglichkeit zur Vernetzung. Eine zentrale Frage, die sich dabei stellt ist, ob an den MPTMS-Gruppen nur eine Homopolymerisation stattfindet oder mehrere solcher Gruppen mit dem eingesetzten Monomer copolymerisieren. Aus sterischen Gründen ist es unwahrscheinlich, daß längere Ketten, die sich während des Wachstums von der Oberfläche des Hybrids entfernen, mit weiteren MPTMS-Gruppen reagieren. Eine Copolymerisation macht nur Sinn, wenn das aktive Kettenende an der Oberfläche des Hybrids verbleibt. Dies würde jedoch zu einer starken Vernetzung des Polymers mit dem Hybrid und damit dem Verschwinden des Glasübergangs

führen. Weder die Daten der thermischen Analyse noch die rheologischen Ergebnisse sprechen für ein solches Szenario. Verlustfaktoren und die Verläufe der Nachgiebigkeiten zeigen, daß die Vernetzung der Polymerkomposite nur gering ist.

Für eine Homopolymerisation des Monomeren auf dem Hybrid ohne weitere Vernetzung (Abbildung 4.55 (a)) sprechen die beobachteten Glasübergänge der entsprechenden Homopolymere bei Kompositen mit hohen Polymergehalten. Der zweite Glasübergang bei höheren Temperaturen muß dabei Kettensegmenten zugeordnet werden, die über die MPTMS-Gruppen mit dem Hybrid verbunden sind. Hierfür spricht auch, daß dieser Glasübergang bei den Kompositen mit geringen Polymergehalten erhalten bleibt, während der des Homopolymers verschwindet. Diese Komposite enthalten nur kurze Polymerketten, deren Beweglichkeit stark durch die Bindung zum Hybrid eingeschränkt ist. Zusätzlich könnten bei oberflächennahen Polymersegmenten auch Wasserstoffbrücken (Abbildung 4.55 (c)), wie sie im IR nachgewiesen wurden, eine Rolle spielen. Eine andere Ursache für die hohen Glasübergänge können aber auch zwischen den Schichten des Hybrids eingeschlossene Polymerketten sein, die dadurch stark in ihrer Beweglichkeit eingeschränkt sind, vgl. Abbildung 4.55 (d). Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen der Röntgendiffraktometrie, die auf eine Schichtaufweitung hindeuten.

Der verhältnismäßig geringe Polymergehalt der Polymerkomposite reicht nicht aus, um eine kontinuierliche Matrix für die Dispersion des Hybridmaterials bereitzustellen. Vielmehr muß von einer Oberflächenbeschichtung der Hybridpartikel mit Polymer ausgegangen werden. Diese Aussage wird durch die CLSM-Aufnahmen gestützt, die zeigen, daß die sphärische Gestalt der Hybridpartikel erhalten bleibt. Die Komposite bestehen dabei aus individuellen Partikeln, s. Abbildung 4.56 (a). Eine Delaminierung der Schichten wird nicht beobachtet. Der klassische Barriere-Effekt, wie er sonst bei Polymerkompositen zu finden ist, die nanodisperse Partikel enthalten, kann daher nicht die Ursache der verbesserten thermischen Stabilität sein. Die höheren Zersetzungstemperaturen müssen mit der geringeren Beweglichkeit der Polymerketten zusammenhängen, die durch die Vernetzung der Polymerketten mit der Oberfläche und der Interkalation im Hybrid verursacht wird.

Die Verwendung von Ultraschall zur Initiierung der Polymerisation hat nur einen geringen Einfluß auf die allgemeine Struktur der Polymerkomposite. Allerdings zeigen diese Komposite

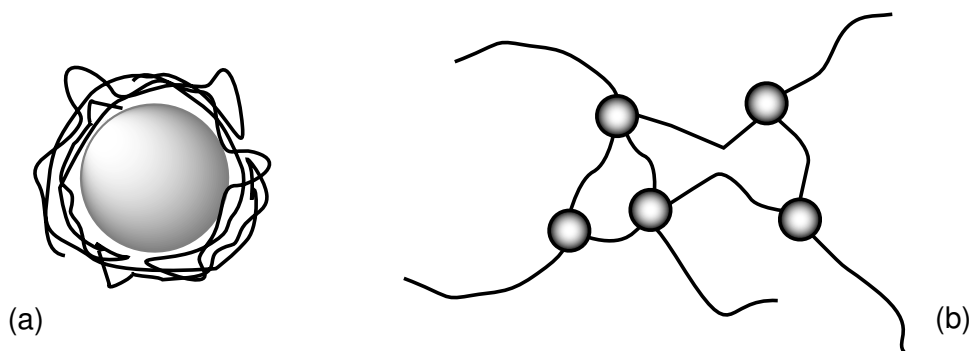


Abbildung 4.56: Postulierte Strukturen der Polymerkomposite aus Emulsion und Lösung. (a) Individuelles Partikel mit einer *Core-Shell*-Struktur. (b) Unendliches Netzwerk mit Hybridpartikeln an den Netzpunkten.

eine gegenüber den Homopolymeren verringerte thermische Stabilität, die auf die Existenz von Peroxidgruppen zurückgeführt werden muß. Diese Gruppen entstehen im geringen Ausmaß als Nebenreaktion bei der Verwendung von Ultraschall. Als thermische „Schwachstellen“ sind sie die Ausgangspunkte der vorzeitigen Zersetzung. Der Umsatz der MPTMS-Gruppen auf dem Hybrid ist bei der Ultraschall initiierten Polymerisation grundsätzlich höher als bei der über KPS initiierten. Hierfür sind in erster Linie zwei Effekte verantwortlich. Zum einen führt die Einwirkung des Ultraschalls zu einer weiteren Zerkleinerung der Hybridpartikel, wodurch die spezifische Oberfläche der Partikel vergrößert wird. Eine evtl. stattfindende Agglomeration der Partikel wird dabei ebenfalls verhindert. Andererseits zerfallen die Emulgatormoleküle unter diesen Bedingungen selbst in Radikale. Da sie sich unter anderem bevorzugt an der Oberfläche der Hybridpartikel befinden, können sie dort die Polymerisation direkt initiieren. Damit entfällt der Diffusionsschritt für die Startreaktion.

Wie stark der Einfluß der spezifischen Oberfläche der Hybridpartikel auf den Umsatz der Doppelbindungen ist, zeigt sich bei der Polymerisation in nanodispersen Lösungen, wie sie mit BuMA durchgeführt wurden. Bei diesen Versuchen wurden die höchsten Umsätze bezüglich der MPTMS-Gruppe erzielt. Der Wechsel von einer Emulsion zur Lösung führt darüber hinaus zu einem geänderten Aufbau der Produkte. Bei Emulsionspolymerisationen bilden die Micellen gegeneinander abgeschlossene Kompartimente, die nicht untereinander vernetzen. Diese Eigenschaft fehlt bei der Polymerisation in Lösung und erklärt die weitreichende Vernetzung des gesamten Ansatzes während der Reaktion, wie er in Abbildung 4.56 (b) dargestellt ist.

4.5 *In situ*-Synthesen von Mg/Si-Polymerkompositen

Die in den vorangegangenen Abschnitten besprochene Synthese der Polymerkomposite erfolgte in zwei Stufen. Zunächst wurde ein organisch funktionalisiertes Silikat als Precursor hergestellt. Aus diesem wurde dann über eine polymeranaloge Umsetzung oder direkte Polymerisation das Polymerkomposit erzeugt. Bei dieser Verfahrensweise ergeben sich verschiedene Probleme während der Synthese. Aufgrund der allgemeinen Unlöslichkeit der Silikatprecursor handelt es sich in allen Fällen um heterogene Reaktionen, wodurch der entscheidende Schritt – die Reaktion zwischen Polymer/Monomer und dem Silikat – einer Diffusionskontrolle unterworfen ist. Dies ist besonders bei polymeranalogen Umsetzungen ein Nachteil, da hier große Polymermoleküle auf die Oberfläche des Silikats diffundieren müssen, s. Abschnitt 4.3.1. Zudem wirken sich große Partikel und breite Größenverteilungen dieser Partikel nachteilig aus, da sie zu inhomogenen Produkten führen. Es besteht daher das Interesse, die Partikelgröße über die Reaktionsbedingungen zu steuern, um so einen stärkeren Einfluß auf die späteren Materialeigenschaften des Polymerkomposits nehmen zu können.

Um diese Problematik zu lösen, wurde versucht, beide Teilschritte der Polymerkompositsynthese – Aufbau der anorganischen Komponente und anschließende Kupplung mit dem Polymer – in einem Schritt zu vollziehen. Hierzu wurden *in situ*-Copolymerisationen verschiedener Monomere mit MPTMS in Gegenwart von Metallchloriden durchgeführt. Als Monomere dienten BuA, BuMA und Styrol. Die Polymerisationen wurden mit verschiedenen Ansatzverhältnissen in Emulsion und Lösung durchgeführt. Für die Notation der Ansatzverhältnisse wird nachfolgend die Form *Monomer/MPTMS//Metallchlorid* verwendet, wobei „*Metallchlorid*“ das Verhältnis der eingesetzten Menge an Metallchlorid zur MPTMS-Menge darstellt. So entspricht ein Wert von zwei einem MPTMS/MgCl₂-Verhältnis von 1:2.

4.5.1 Polymerisation in Emulsion

Der Kondensationsschritt stellt bei der Herstellung der Polymerkomposite einen kritischen Augenblick dar. Zu diesem Zeitpunkt kommt es durch die Kupplung des Polymers mit der anorganischen Komponente zu einer weitreichenden Vernetzung des Produkts, wodurch dieses gefällt

Tabelle 4.10: *In situ* Versuche zur Untersuchung der Reaktionsbedingungen in Emulsion. Ansatzverhältnis Monomer/MPTMS/MgCl₂: 90/10//2.

Verfahren	BuA	BuMA	Styrol
NaOH-Verfahren	OPV-187	OPV-144	OPV-136
MPTMS-Verfahren	OPV-188	OPV-145	OPV-140
NaOH-Zugabe am Ende der Reaktion	OPV-196	OPV-156	OPV-200

wird. Damit sollte der Zeitpunkt, an dem das Kupplungsreagenz zugegeben bzw. die Kondensationsreaktion gestartet wird, einen entscheidenden Einfluß auf die Ausbildung der organischen und anorganischen Domänen im Polymerkomposit haben. Um dies zu untersuchen, wurden Emulsionspolymerisationen in Gegenwart von MgCl₂ und MPTMS durchgeführt, wobei der Zeitpunkt der NaOH- und MPTMS-Zugabe variiert wurde. Tabelle 4.10 faßt die durchgeführten Versuche zusammen. Nachfolgend werden die einzelnen Verfahren kurz diskutiert.

Zugabe von NaOH während der Reaktion (NaOH-Verfahren): Zunächst wurde die Emulsion nach dem in Abschnitt 3.3 beschriebenen Verfahren hergestellt. Die Zugabe der Natronlauge erfolgt nach dem Start der Polymerisation, so daß beim Einleiten des Kondensationsschrittes die Emulsion bereits Polymer enthält. Zu diesem Zeitpunkt liegt das MPTMS sowohl im Copolymer als auch in seiner freien Form größtenteils hydrolysiert vor. Durch die Hydrolyse bekommt das MPTMS einen amphiphilen Charakter und wird sich bevorzugt an der Phasengrenze zwischen Monomertröpfchen und der wäßrigen Phase aufhalten. Hierbei übernimmt es die Rolle eines Coemulgators.

Wird im Verlauf der Reaktion die NaOH dazugetropft, sollte es wie bei der Herstellung der in Abschnitt 4.2 beschriebenen Mg/MPTMS-Hybride zur Hydrolyse und Cokondensation vom MgCl₂ und dem MPTMS kommen. Bereits polymerisiertes MPTMS ist dabei ebenfalls in der Lage, an der Reaktion teilzunehmen.

Wie erwartet entsteht bei der NaOH-Zugabe augenblicklich ein voluminöser Niederschlag. Ungeachtet dessen bleibt die Emulsion während des weiteren Reaktionsverlaufes stabil.

Zur Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurde zunächst der während der Reaktion ange-

fallene Feststoff durch Zentrifugieren abgetrennt. Das in der Emulsion enthaltene Produkt wurde getrennt aufgearbeitet und wird im folgenden als Fraktion 1 bezeichnet. Der Feststoff, der beim Zentrifugieren anfiel, stellt die 2. Fraktion dar. Eine umfassende Beschreibung der Aufarbeitung ist in Abschnitt 3.3 zu finden.

Zugabe des MPTMS während der Reaktion (MPTMS-Verfahren): Hier wurde die Emulsion zunächst ohne das MPTMS erzeugt und gleich zu Beginn mit der Natronlauge alkalisch gemacht. Dadurch wird das MgCl_2 als Mg(OH)_2 ausgefällt. Um aus diesem Gemisch eine stabile Emulsion herzustellen, wurde die Emulsion wie bei den anderen Verfahren mit Hilfe von Ultraschall erzeugt. Dies hat den Vorteil, daß zum einen die Emulsion feiner wird und andererseits das Mg(OH)_2 in kleinste Partikel zerfällt. Somit ist es möglich, stabile Dispersionen des Mg(OH)_2 in der Emulsion zu erzeugen. Zusätzlich wird durch die Zerkleinerung eine Vergrößerung der spezifischen Oberfläche der Mg(OH)_2 -Partikel erreicht, die sich positiv auf die spätere Cokondensation mit dem MPTMS auswirken sollte.

Die Zugabe des MPTMS während der Polymerisation führt zu einer sofortigen Fällung eines voluminösen Feststoffs. Dieser Feststoff wurde durch Zentrifugieren von der Emulsion getrennt und beide Fraktionen separat aufgearbeitet. Fraktion 1 enthält das Produkt, das aus der Emulsion gewonnen wurde. Bei Fraktion 2 handelt es sich um den Feststoff, der durch Zentrifugieren vom Reaktionsgemisch abgetrennt wurde.

Zugabe der NaOH nach Beenden der Polymerisation: Bei den beiden oben beschriebenen Verfahren kommt es bei der Zugabe des MPTMS bzw. der NaOH zur sofortigen Vernetzung der Produkte. Um dies zu verhindern, wurde hier die Copolymerisation des MPTMS in Gegenwart von MgCl_2 zunächst unter neutralen Bedingungen durchgeführt. Hierbei kommt es zwar zur Hydrolyse des MPTMS, doch ist sie so langsam, daß die Kondensation nur eine untergeordnete Rolle spielt.

Bei allen durchgeführten Reaktionen wurde die Emulsion im Verlauf der Reaktion zunächst durchsichtig und nach einiger Zeit wieder opak. Hier zeigt sich deutlich der Einfluß des MPTMS als Coemulgator. Mit fortschreitender Hydrolyse nimmt der amphiphile Charakter des MPTMS zu. Dadurch ist es in der Lage, die entstehenden Polymerketten im wäßrigen Medium zusätz-

lich zu stabilisieren. Die Abmessungen der Monomertröpfchen fällt zu diesem Zeitpunkt bis in den Nanometerbereich ab, wodurch die Emulsion transparent wird. Mit fortschreitender Reaktionszeit wachsen die Polymerketten. Kondensationsreaktionen zwischen dem MPTMS und den Magnesium-Ionen sind unter diesen Reaktionsbedingungen ebenfalls zu berücksichtigen. Die Partikelgröße des so entstehenden Polymerkomposits überschreitet irgendwann wieder die kritische Größe, ab der das einfallende Licht gestreut wird. Die Emulsion wird erneut opak. Gegen Ende der Reaktion ist die Vernetzung soweit vorangeschritten und die Molmasse so hoch, daß das Polymerkomposit nicht mehr durch den Emulgator stabilisiert werden kann. Zu diesem Zeitpunkt fällt das Produkt aus.

Um die Kondensation abzuschließen, wurde nach Beendigung der Polymerisation das Reaktionsgemisch alkalisch gemacht. Bei der späteren Aufarbeitung des Ansatzes enthielt die Emulsion selbst kein Produkt mehr. Es war während der Reaktion komplett ausgefallen.

Einfluß der Reaktionsbedingungen

In Abbildung 4.58 – 4.60 sind die IR-Spektren der Polymerkomposite dargestellt, die mit den drei verwendeten Monomeren erhalten wurden. Zum Vergleich wurden unter den gleichen Reaktionsbedingungen jeweils die entsprechenden MPTMS-Copolymere hergestellt, wobei ein Teil des erhaltenen Copolymers unter alkalischen Bedingungen vernetzt wurde. Abbildung 4.57 zeigt exemplarisch die IR-Spektren eines mit NaOH behandelten und eines unbehandelten BuMA/MPTMS-Copolymeren, die über eine Emulsionspolymerisation hergestellt wurden. Wie aufgrund der Reaktionsbedingungen zu erwarten ist, liegen die MPTMS-Gruppen in beiden Copolymeren fast vollständig hydrolysiert vor, so daß die charakteristischen Absorptionsbanden der Methoxysilylgruppen bei 821 cm^{-1} und 2840 cm^{-1} nicht mehr zu sehen sind. An ihre Stelle ist eine neue Absorption im Bereich um 3400 cm^{-1} getreten, die von den durch die Hydrolyse entstandenen Silanolgruppen stammt.

Löslichkeitstests und rheologische Untersuchungen zeigen, daß zwar beide Produkte vernetzt sind, aber große Unterschiede bezüglich des Vernetzungsgrades bestehen. So sind die unter neutralen Bedingungen hergestellten Polymere nur sehr leicht und die alkalisch behandelten Polymere stark vernetzt. Durch die Vernetzung entstehen Si–O–Si-Gruppen, deren Valenzschwingungen

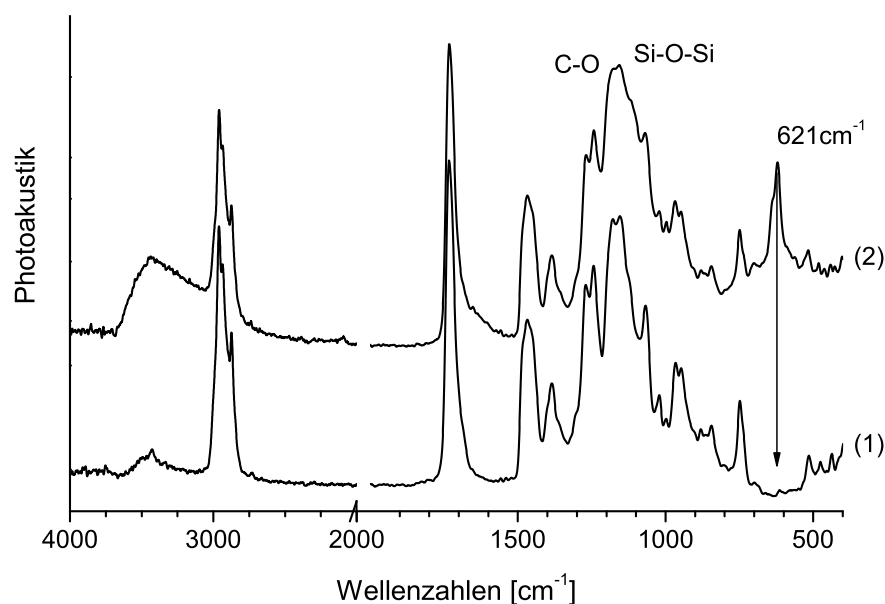


Abbildung 4.57: IR-Spektren von (1) unbehandeltem und (2) mit NaOH behandeltem Poly(BuMA-co-MPTMS).

im Bereich zwischen 1100 cm^{-1} und 1000 cm^{-1} absorbieren. Zusätzlich zeigt sich bei 621 cm^{-1} eine weitere intensive Bande. Da es in diesem Bereich nicht zur Überlagerung mit den C–O-Schwingungen kommt, ist diese Schwingung von besonderer analytischer Bedeutung. Dies ist auch in den Spektren in Abbildung 4.57 zu sehen. Hier weist nur das stark vernetzte Polymer die Absorptionsbande bei 621 cm^{-1} auf. Zusätzlich zeigen sich die Si–O–Si-Bindungen durch neue Banden im Bereich zwischen 1100 cm^{-1} und 1000 cm^{-1} , die dort im Vergleich zum unbehandelten Polymer zu einer Bandenverbreiterung führen.

Ein erster Vergleich der Produktspektren in Abbildung 4.58–4.60 zeigt, daß die Polymerkomposite der 1. Fraktion (Spektren (1) und (2)) grundsätzlich geringere Gehalte der anorganischen Komponente aufweisen als die der 2. Fraktion (Spektren (3) und (4)). Die Spektren der jeweiligen 1. Fraktionen zeigen deutliche Unterschiede in Abhängigkeit des Herstellungsverfahrens. So gleichen die Proben, die nach dem *NaOH-Verfahren* hergestellt wurden (1), stark den einfachen, unbehandelten Copolymeren. Im Gegensatz dazu zeigen die BuMA- und Styrol-Komposite, bei denen das MPTMS während der Reaktion zugesetzt wurde (2), eine breite, strukturierte Absorptionsbande im Bereich $< 600\text{ cm}^{-1}$ mit einzelnen Maxima bei 567 cm^{-1} ,

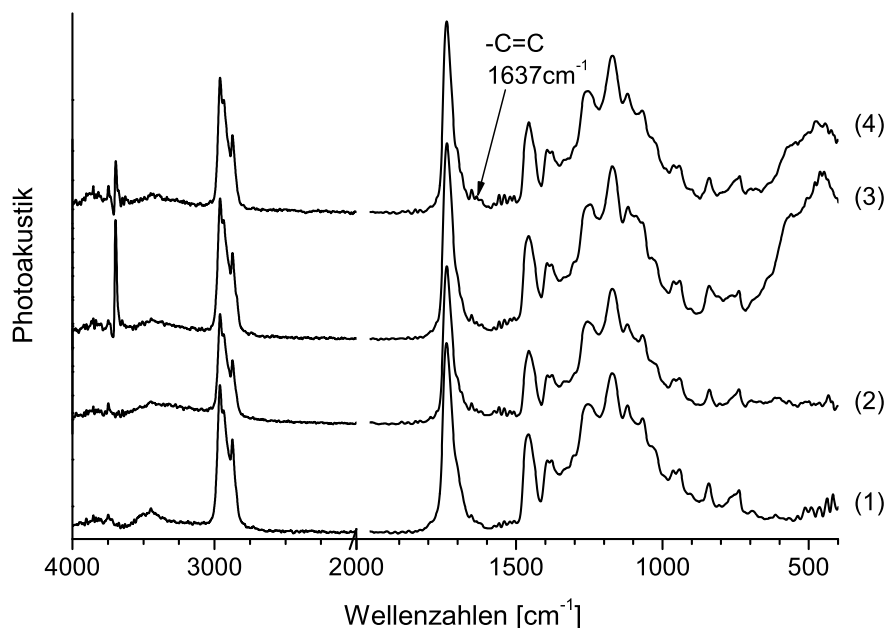


Abbildung 4.58: Vergleich der IR-Spektren verschiedener BuA/MPTMS/Mg-Polymerkomposite. Ansatzverhältnis BuA/MPTMS/MgCl₂: 90/10//2. (1) Zugabe von NaOH, Fraktion 1, (2) Zugabe von MPTMS, Fraktion 1, (3) Zugabe von NaOH, Fraktion 2, (4) Zugabe von MPTMS, Fraktion 2.

518 cm⁻¹, 468 cm⁻¹ und 445 cm⁻¹. Diese stammen in erster Linie von Mg–O-Schwingungen des Magnesiumhydroxids, das zusätzlich bei 3 698 cm⁻¹ eine scharfe Absorption der OH-Valenzschwingung zeigt. Eine Ausnahme stellt das BuA basierte Produkt in Abbildung 4.58 (2) dar. Hier sind keine Banden zu finden, die auf eine erfolgreiche Inkorporation des Magnesiums schließen lassen.

Wie schon bei den Hybridmaterialien aus Abschnitt 4.4 gezeigt wurde, liegen in dem Bereich unterhalb 600 cm⁻¹ auch wichtige Si–O–Si-Schwingungen, so daß aufgrund der Überlagerung dieser Schwingungen eine kovalente Bindung zwischen organischer und anorganischer Komponente nicht direkt nachgewiesen werden kann. Die Ausbildung eines vorwiegend oxidischen Netzwerks muß aufgrund der Lage der Absorptionsbanden ausgeschlossen werden, da MgO bei tieferen Wellenzahlen absorbiert.

Die durch die Hydrolyse der Methoxysilylgruppen entstehenden Silanolgruppen sind in der Lage, Wasserstoffbrücken untereinander oder mit benachbarten Carbonylgruppen des Polymers

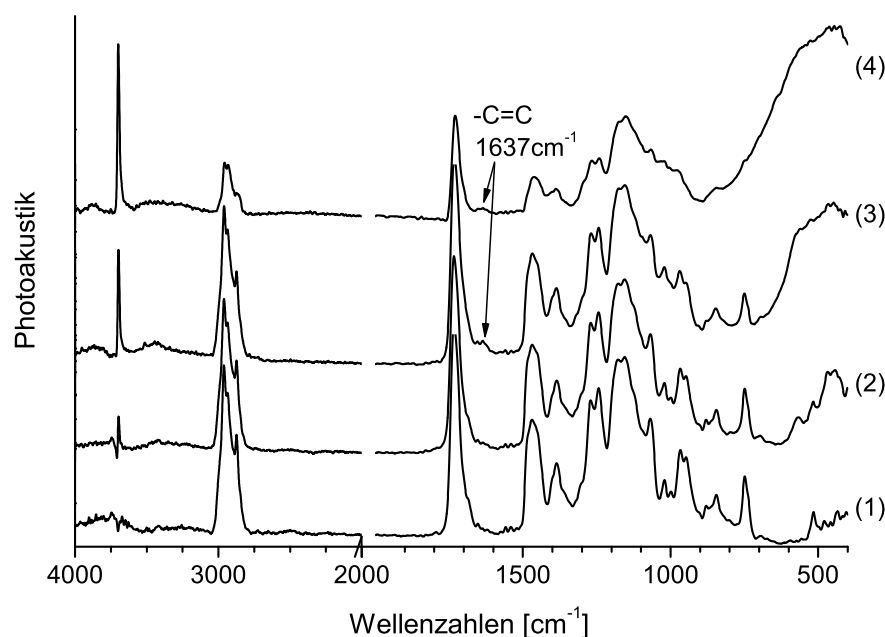


Abbildung 4.59: Vergleich der IR-Spektren verschiedener BuMA/MPTMS/Mg-Polymerkomposite. Ansatzverhältnis BuMA/MPTMS/MgCl₂: 90/10//2. (1) Zugabe von NaOH, Fraktion 1, (2) Zugabe von MPTMS, Fraktion 1, (3) Zugabe von NaOH, Fraktion 2, (4) Zugabe von MPTMS, Fraktion 2.

zu bilden. Dies sollte zu einer breiten Absorptionsbande in dem Bereich um 3400 cm^{-1} führen. Das Fehlen dieser Bande sowie der Umstand, daß die Schwingungsbanden der Methoxysilylgruppe bei 821 cm^{-1} und 2840 cm^{-1} fast komplett verschwunden sind, zeigt, daß ein großer Teil der MPTMS-Gruppen nicht nur hydrolysiert, sondern anschließend auch vollständig kondensiert wurde. Die für das einfache, unter alkalischen Bedingungen vernetzte Copolymer charakteristische Absorption bei 621 cm^{-1} ist in keinem dieser Polymerkomposite vorhanden. Nur bei Fraktion 1 des Styrol-Polymerkomposits aus dem *NaOH-Verfahren* ist diese Bande im IR-Spektrum noch schwach zu erkennen, Abbildung 4.60 (1). Es ist daher anzunehmen, daß nur ein geringer Anteil der MPTMS-Gruppen untereinander vernetzt ist und der größte Teil mit den OH-Funktionen auf der Oberfläche der $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Partikel reagiert hat.

Die Polymerkomposite der 2. Fraktion in Abbildung 4.58 – 4.60 (3-4) zeigen wesentlich ausgeprägtere Absorptionsbanden für die anorganische Komponente. Die Bande des $\text{Mg}(\text{OH})_2$ hat sich merklich verbreitert, trotzdem sind die oben beschriebenen Maxima noch zu erkennen. Ins-

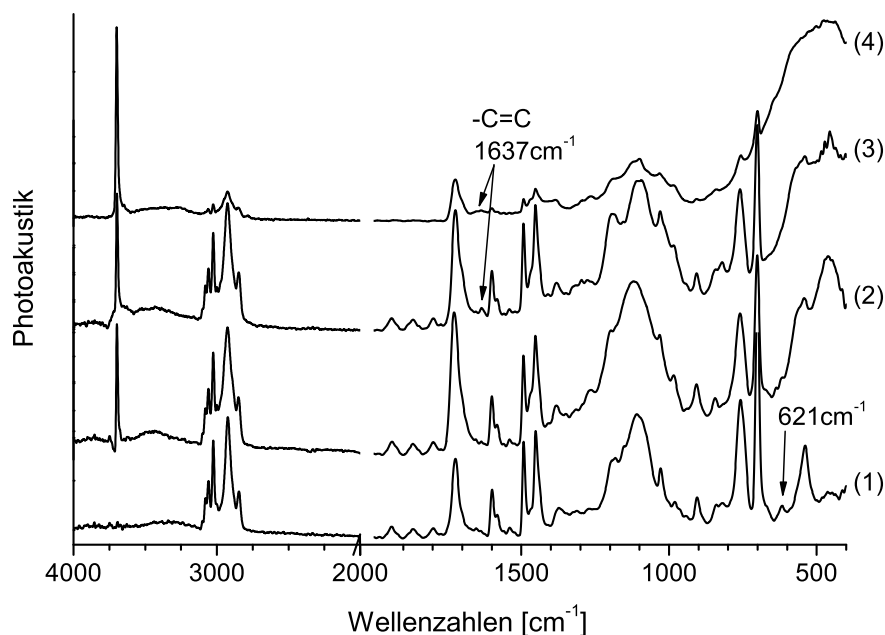


Abbildung 4.60: Vergleich der IR-Spektren verschiedener Styrol/MPTMS/Mg-Polymerkomposite. Ansatzverhältnis Styrol/MPTMS/MgCl₂: 90/10//2. (1) Zugabe von NaOH, Fraktion 1, (2) Zugabe von MPTMS, Fraktion 1, (3) Zugabe von NaOH, Fraktion 2, (4) Zugabe von MPTMS, Fraktion 2.

gesamt zeigen die einzelnen Polymerkomposite keine Unterschiede in den Spektren, die auf einen Einfluß des Syntheseverfahrens auf die Struktur des Polymerkomposits schließen lassen. Es deuten sich jedoch Unterschiede hinsichtlich der Zusammensetzung an.

Alle Polymerkomposite der 2. Fraktion besitzen bei 1637 cm^{-1} geringe Restintensitäten der Vinylschwingung des MPTMS. Dies zeigt, daß ein geringer Teil des MPTMS nach der Hydrolyse direkt mit dem $\text{Mg}(\text{OH})_2$ kondensiert ist und nicht polymerisiert wurde.

Die Polymerkomposite, die unter neutralen Bedingungen hergestellt und erst zum Ende der Reaktion mit NaOH behandelt wurden, zeigen im Vergleich zu den anderen Polymerkompositen in den IR-Spektren keine strukturellen Unterschiede, s. Abbildung 4.61.

Eine nähere Untersuchung der Produkte im CLSM ergibt ein uneinheitliches Probenbild. Die für Emulsionspolymerisate typischen Polymerperlen werden nicht gefunden. An ihre Stelle sind Agglomerate in einer Größenordnung von bis zu $40\text{ }\mu\text{m}$ getreten, wie sie in Abbildung 4.62 gezeigt sind. Aufnahmen der Partikel im Reflexionsmodus vermitteln dabei den Eindruck, daß die

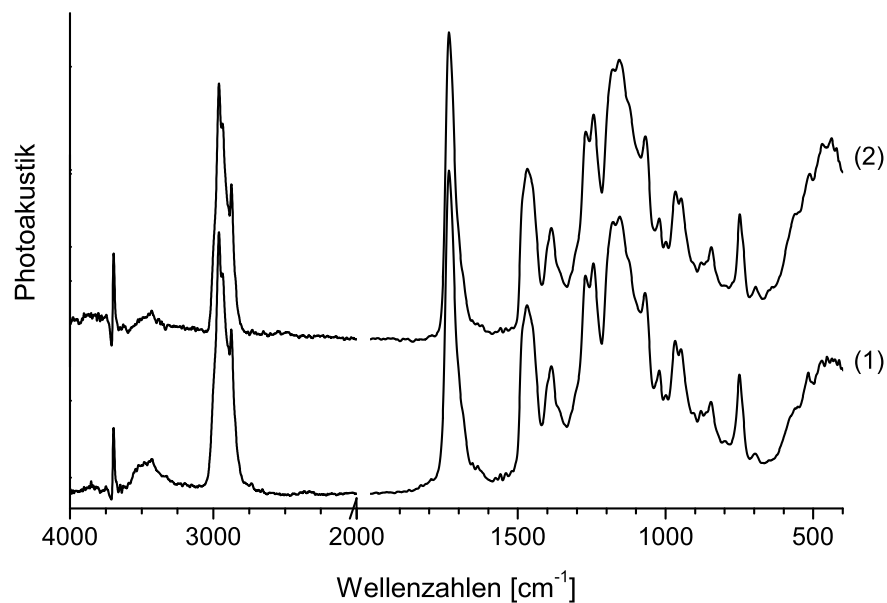


Abbildung 4.61: IR-Spektren von BuMA/MPTMS/Mg-Polymerkompositen (OPV-156), die nach der Polymerisation alkalisch vernetzt wurden. (1) vor und (2) nach der Behandlung mit HCl.

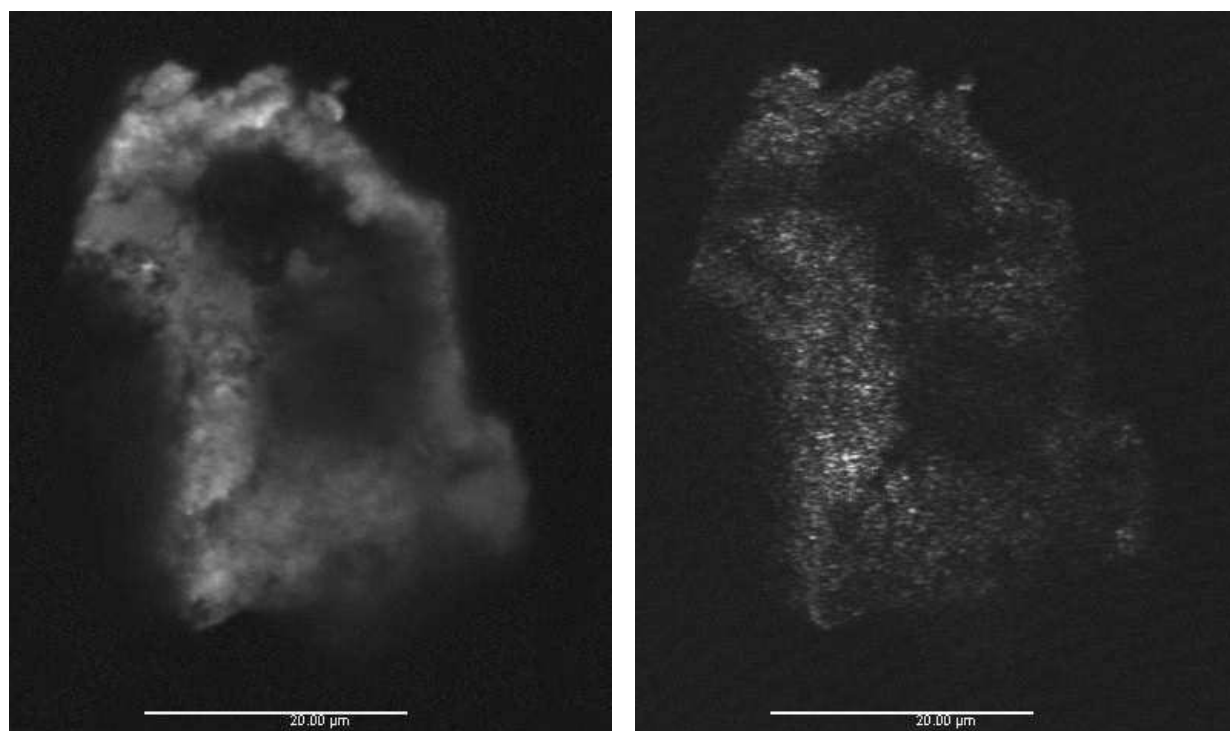


Abbildung 4.62: CLSM-Aufnahmen eines nach dem MPTMS-Verfahren hergestellten Styrol/MPTMS/Mg-Polymerkomposits (OPV-136/2). Rechts: Fluoreszenzbild, links: Reflexionsbild.

Agglomerate aus untereinander verschmolzenen und vernetzten Micellen bestehen. Dies steht auch mit der Beobachtung im Einklang, daß die Produkte bei der Zugabe der NaOH bzw. des MPTMS augenblicklich vernetzen und ausfallen.

Der Fluoreszenzfarbstoff ist innerhalb der Agglomerate über größere Bereiche homogen verteilt. Dazwischen befinden sich Regionen, die keinen Farbstoff enthalten. Da an diesen Stellen auch keine Reflexe im Reflexionsbild zu sehen sind, handelt es sich bei diesen Regionen wahrscheinlich um Kavitäten, die während der Agglomeration der Micellen entstanden sind.

Eine innere Struktur ist in den Partikeln, die die Agglomerate bilden, nicht zu erkennen. Im Gegensatz zu den auf Hybridmaterial basierten Partikel aus Abschnitt 4.4, bei denen teilweise *Core-Shell*-Strukturen gefunden wurden, muß hier von einer kontinuierlichen Polymermatrix ausgegangen werden, in der die anorganischen Partikel dispergiert sind.

Einen besseren Einblick in die Natur der anorganischen Komponente liefert die Röntgendiffraktometrie. Mit ihrer Hilfe läßt sich nachweisen, daß es sich bei den anorganischen Partikeln fast ausschließlich um kristallines $\text{Mg}(\text{OH})_2$ handelt. Abbildung 4.63 zeigt exemplarisch das XRD-Spektrum eines typischen BuMA/MPTMS/Mg-Polymerkomposits. Deutlich sind die Reflexe des $\text{Mg}(\text{OH})_2$ zu erkennen. Die Signalstärke der Produkte aus der 1. Fraktion ist dagegen im allgemeinen nur sehr schwach und kaum von dem Hintergrund zu trennen. Dies ist auf den bereits im IR-Spektrum beobachteten geringeren Gehalt an $\text{Mg}(\text{OH})_2$ im Polymerkomposit zurückzuführen.

Eine grundsätzliche Frage, die es zu klären gilt ist, ob organische und anorganische Komponente fest miteinander verbunden sind oder nur ein einfaches Gemisch vorliegt. Da die anorganische Komponente vorwiegend aus $\text{Mg}(\text{OH})_2$ besteht, wurde versucht, sie mit Salzsäure aus der Polymermatrix zu lösen. In Abbildung 4.61 sind die IR-Spektren von OPV-156 vor und nach der Behandlung mit HCl dargestellt. Es zeigen sich zwar geringfügige Änderungen in der Struktur der Bande im Bereich zwischen 600 cm^{-1} und 400 cm^{-1} , die Intensität im Vergleich zu den Banden des Polymers bleibt jedoch erhalten. Außerdem konnte kein Masseverlust festgestellt werden. Der Versuch zeigt, daß die anorganische Komponente nicht von der Säure angegriffen wird. Gründe hierfür sind zum einen der Schutz durch die Polymermatrix. Andererseits kann dieses Ergebnis als Hinweis auf die kovalente Natur der Bindung zwischen den beiden Kompo-

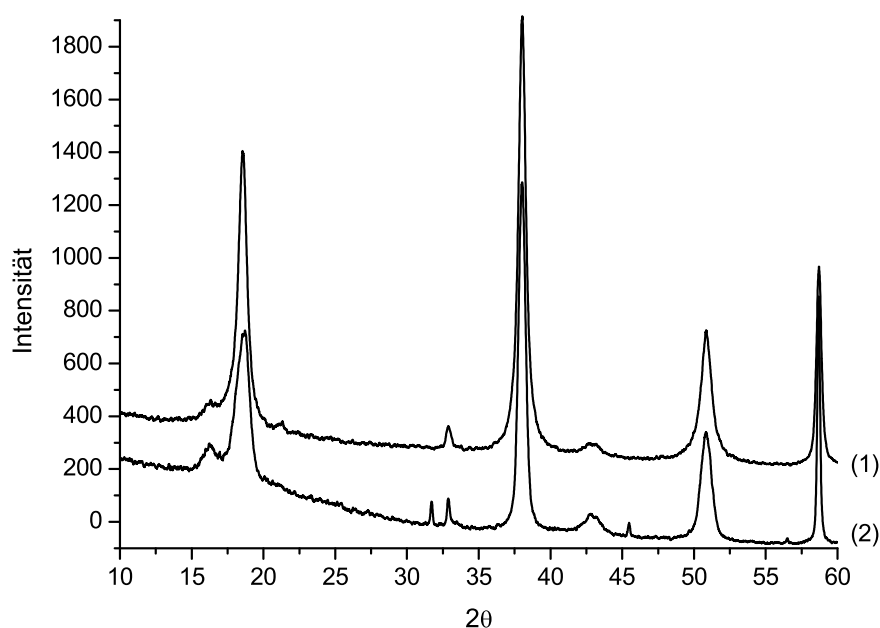
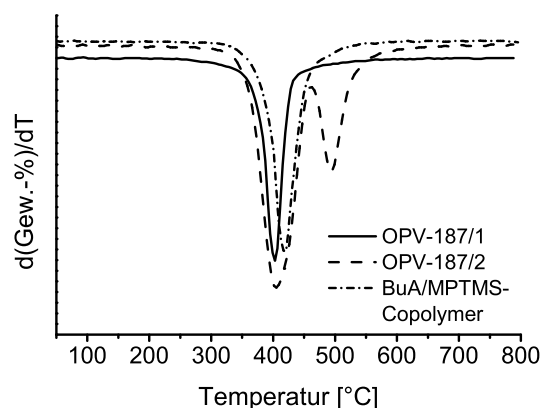


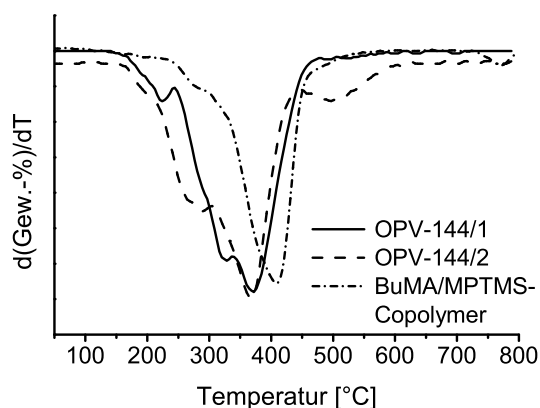
Abbildung 4.63: Röntgendiffraktogramme von (1) Magnesiumhydroxid und (2) BuMA/MPTMS/Mg-Polymerkomposit aus dem *MPTMS*-Verfahren (OPV-145/2) .

nenten interpretiert werden. Bei einer ausreichenden Vernetzung der $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Partikel mit den MPTMS-Gruppen des Polymers sollte eine Solvolyse nicht mehr möglich sein.

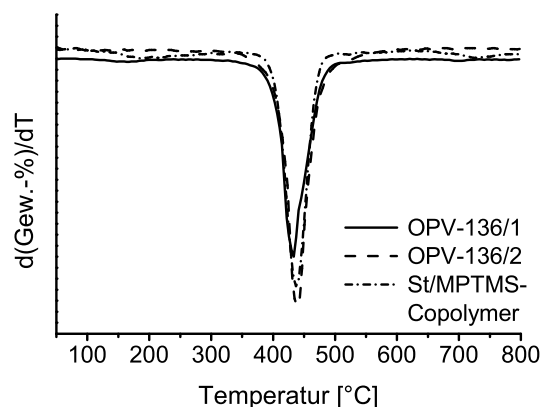
Einen weiteren Hinweis auf eine kovalente Bindung zwischen den beiden Komponenten liefert die TGA. Bei dem thermischen Abbau der Polymerkomposite stellen die Estergruppen eine Schwachstelle dar, an der es neben der eigentlichen Depolymerisation zum Bindungsbruch kommen kann. Im Fall der Methacryloxygruppen des MPTMS führt die Spaltung dieser Bindungen zur Trennung von organischer und anorganischer Komponente. Im Verlauf der Depolymerisation verbleibt so die eine Hälfte der Estergruppen auf den Silikatpartikeln, wo sie erst bei höheren Temperaturen abgebaut werden. Dieses Verhalten ist gut bei den BuA/MPTMS/Mg-Polymerkompositen in Abbildung 4.64 (a) zu erkennen. So weist OPV-187/2 neben der üblichen Abbaustufe des Polymers bei etwa 400°C eine weitere Stufe bei 490°C auf. Bei sehr geringen Silikatgehalten, wie sie bei OPV-187/1 vorliegen, ist diese Stufe dagegen nicht zu sehen. Ein ähnliches Verhalten zeigen die BuMA/MPTMS/Mg-Polymerkomposite in Abbildung 4.64 (b).



(a) BuA/MPTMS/Mg-Polymerkomposite



(b) BuMA/MPTMS/Mg-Polymerkomposite

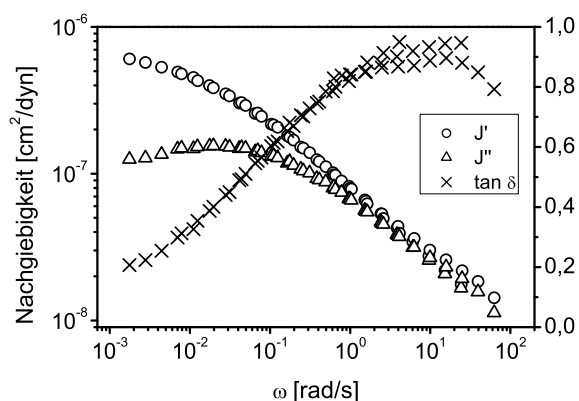


(c) Styrol/MPTMS/Mg-Polymerkomposite

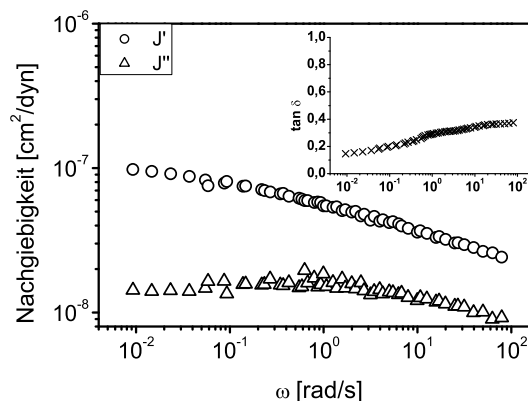
Abbildung 4.64: Abbaukurven verschiedener Polymerkomposite, die nach dem NaOH-Verfahren hergestellt wurden. Ansatzverhältnis: 90/10//2.

Das Abbauverhalten ist bei diesen Proben zwar komplexer, dennoch zeigt auch hier das Produkt mit dem hohen Silikatgehalt (OPV-144/2) bei etwa 500°C die Abbaustufe der silikatgebundene Polymerreste. Die Hauptabbaustufe des Polymers liegt mit 370°C etwa 40°C unter der des einfachen MPTMS-Copolymers. Zusätzlich zeigen sich je nach Probe weitere Abbaustufen im Bereich zwischen 200°C und 340°C. Die BuMA/MPTMS/Mg-Polymerkomposite zeigen damit allgemein eine geringere thermische Stabilität als die BuA- und Styrol-Komposite.

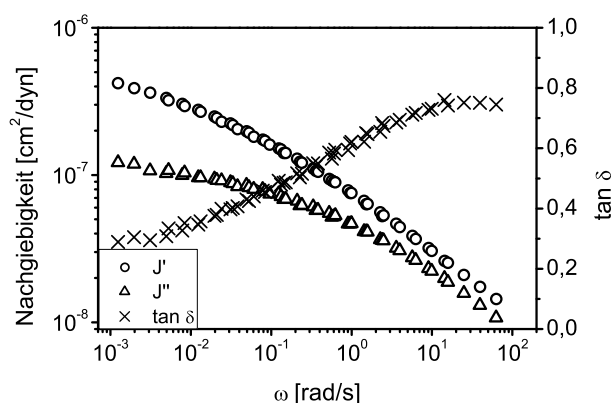
Die Styrol-Komposite weisen nur eine Abbaustufe bei 435°C auf, die der des Vergleichspolymers entspricht, Abbildung 4.64 (c). Selbst bei der 2. Fraktion (OPV-136/2) mit dem hohen anorganischen Anteil ist keine zweite Abbaustufe zu sehen. Hierfür könnte die hohe Abbautemperatur des Copolymers verantwortlich sein, die zu einer Überlagerung beider Abbauprozesse



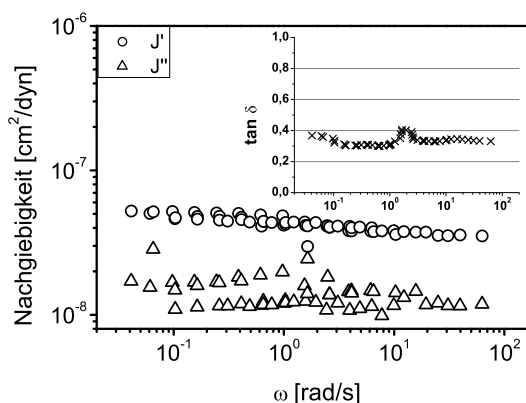
(a) OPV-144/1: NaOH-Zugabe, Fraktion 1



(b) OPV-144/2: NaOH-Zugabe, Fraktion 2



(c) OPV-145/1: MPTMS-Zugabe, Fraktion 1



(d) OPV-145/2: MPTMS-Zugabe, Fraktion 2

Abbildung 4.65: Speicher- (J') und Verlustnachgiebigkeiten (J'') für unterschiedliche BuMA/MPTMS/Mg-Polymerkomposite. Ansatzverhältnis BuMA/MPTMS/MgCl₂: 90/10//2.

führt. Eine andere Erklärungsmöglichkeit ist, daß nur sehr wenig Verknüpfungspunkte zwischen Polymer und Silikat existieren und der Abbau der Polymerreste am Silikat unterhalb der Nachweisgrenze liegt. Ein im Vergleich zu den anderen Polymerkompositen höherer Polymergehalt kann dabei ausgeschlossen werden. Aus den Rückstandsmengen beim thermischen Abbau geht hervor, daß die Polymergehalte der Komposite unabhängig vom verwendeten Monomer sind und in der gleichen Größenordnung liegen (s. a. Abbildung 4.67, S. 135).

In Abbildung 4.65 und 4.66 sind die rheologischen Ergebnisse der BuMA- und Styrol/MPTMS/Mg-Polymerkomposite zusammengefaßt. Von den entsprechenden BuA/MPTMS/Mg-Polymerkompositen konnte kein vollständiger Satz an Kurven erhalten werden, da es in vielen Fällen nicht möglich war, die für die Messung benötigten Probenplatten herzustellen. Die Proben, die

vermessen werden konnten, zeigen aber ein ähnliches rheologisches Verhalten.

Ein Blick auf die Ergebnisse der BuMA/MPTMS/Mg-Polymerkomposite zeigt, daß alle Proben vernetzt sind. Die Verlustfaktoren ($\tan \delta$) werden nie größer eins, was die Polymerkomposite als viskoelastische Feststoffe charakterisiert. Aus dem Verlauf und den Werten der Verlustfaktoren läßt sich schließen, daß der Vernetzungsgrad der verschiedenen Polymerkomposite unterschiedlich ist. Bei den Kompositen der Fraktion 1 durchlaufen die Verlustfaktoren ein Maximum, wie es für vernetzte Polymere typisch ist. Bei dem Teil der Komposite, der bereits während der Reaktion ausgefallen war (Fraktion 2), durchlaufen die Verlustfaktoren kein Maximum. OPV-144/2 zeigt nur noch einen schwachen Anstieg, während bei OPV-145/2 bereits keine Frequenzabhängigkeit mehr zu beobachten ist. Diese Proben besitzen kaum noch Möglichkeiten, die durch die Scherbelastung eingebrachte Energie über Segmentbewegungen der Polymerketten zu dissipieren, so daß die Energie größtenteils reversibel in Deformationen von Bindungslängen und -winkeln gespeichert wird. Besonders ausgeprägt ist dieses Verhalten bei Probe OPV-145/2, die gleichzeitig den geringsten Polymergehalt aufweist. Der Wert des Verlustfaktors liegt hier im Mittel bei 0,3.

Das Maximum, das bei etwa 10 rad s^{-1} zu sehen ist, ist auf ein „Durchrutschen“ der Probe während der Messung zurückzuführen. Dies ist ein grundsätzliches Problem bei der rheologischen Untersuchung der Polymerkomposite, da die Haftung der Proben zwischen den Platten des Rheometers mit sinkendem Polymergehalt abnimmt. Zusätzlich ergibt sich das Problem, daß der Zusammenhalt der Probentabletten mit steigendem Anteil der anorganischen Komponente sinkt. Es ist daher auch denkbar, daß einzelne Kompositpartikel in der Tablette während der Scherung gegeneinander verschoben werden. Beide Fälle sind an plötzlichen Sprüngen im Verlauf der Verlustnachgiebigkeit zu höheren Werten zu erkennen. Da der Verlustfaktor über das Verhältnis von Verlustmodul zu Speichermodul definiert ist, wirkt sich der Effekt direkt auf den Verlustfaktor aus. Weist der Verlustanteil wie bei OPV-145/2 eine große Streuung der Werte auf, muß zusätzlich berücksichtigt werden, daß der Wert für den Verlustfaktor im Falle einer Mittelung der Daten zu hoch ausfallen wird.

Die Werte für die Verlustfaktoren von OPV-145/2 in Abbildung 4.65 (d) wurden geglättet. Aufgrund der Streuung der Werte für die Verlustnachgiebigkeit ist daher zu erwarten, daß die

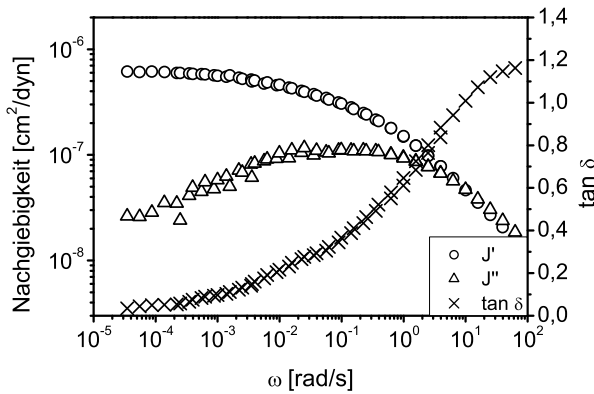
tatsächlichen Werte für den Verlustfaktor bei dieser Probe sogar noch niedriger liegen. Damit zeigt diese Probe eine deutlich stärkere Vernetzung als die anderen drei.

Die Kurven der Speichernachgiebigkeit steigen ausgehend von hohen Frequenzen im Übergangsbereich und gehen im Fall von OPV-144/1 in das gummielastische Plateau über. Daß dieses Plateau tatsächlich erreicht wird, läßt sich anhand der Verlustnachgiebigkeit zeigen, die kurz vorher ein Maximum durchläuft, s. a. Abschnitt 2.3. Bei OPV-144/2 und OPV-145/1 deutet sich dieses Maximum ebenfalls an. Es ist daher wahrscheinlich, daß bei diesen Proben zwar ein gummielastisches Plateau existiert, welches aber knapp außerhalb des Meßbereichs liegt.

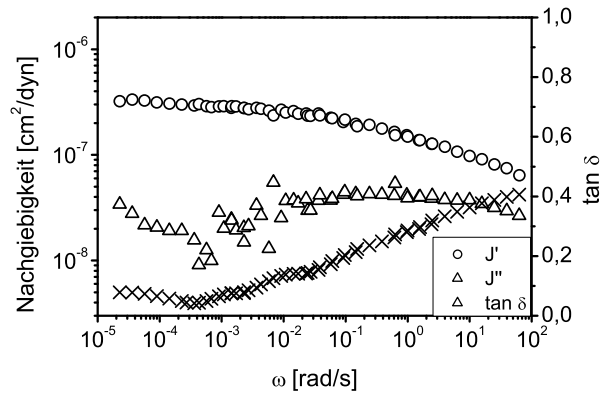
Aus dem Kurvenverlauf der Speichernachgiebigkeit wird ersichtlich, daß die BuMA-Komposite in ihrem rheologischen Verhalten vernetzten Polymeren gleichen. Dabei liegt der Plateauwert von J' für die Proben der 1. Fraktion mit $5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ dyn}^{-1}$ und $3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ dyn}^{-1}$ in der gleichen Größenordnung wie bei den Vergleichspolymeren. Es läßt sich allgemein feststellen, daß mit steigendem Polymergehalt der Komposite auch der Plateauwert und die Steigung des Übergangsbereichs zunehmen. Dies hängt damit zusammen, daß bei steigendem Polymergehalt auch die Möglichkeit zunimmt, die zugeführte Energie der Scherbelastung in Segmentbewegungen der Polymerketten zu speichern.

Bei OPV-145/2, der Probe mit dem niedrigsten Polymergehalt, ist die Steigung in J' nur noch marginal. Zusammen mit dem niedrigen Verlustfaktor entspricht dies einer harten, eher spröden Substanz, die nur geringe Möglichkeiten aufweist, die Energie der Scherbelastung zu dissipieren. Im Vergleich zu den anderen Proben überwiegt hier der Charakter der anorganischen Komponente. Trotzdem besitzt der polymere Teil einen nicht zu vernachlässigenden Einfluß auf die Eigenschaften, wie aus den Werten der Speichernachgiebigkeit abzulesen ist. Mit $3\text{--}4 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ dyn}^{-1}$ liegt der Wert über dem von $10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ dyn}^{-1}$, wie er für glasartige Stoffe mit nahezu ideal elastischen Eigenschaften zu finden ist [122].

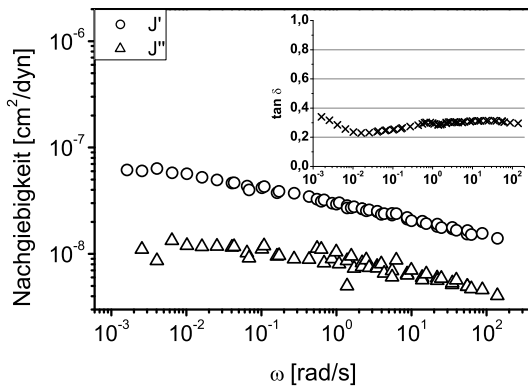
Die Styrol/MPTMS/Mg-Polymerkomposite zeigen ein ähnliches rheologisches Verhalten wie die BuMA/MPTMS/Mg-Polymerkomposite, Abbildung 4.66. Entsprechend dem hohen Polymergehalt zeigt OPV-136/1 einen Übergangsbereich, der sich über zwei Zehnerpotenzen erstreckt. Bei hohen Frequenzen übersteigt der Verlustfaktor sogar den Wert Eins und erreicht ein Maximum bei 1,2. Dieser Bereich ist dadurch gekennzeichnet, daß der Teil der Scherungsenergie der



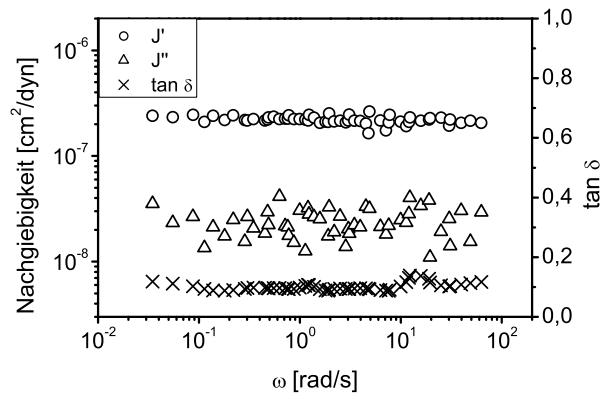
(a) OPV-136/1: NaOH-Zugabe, Fraktion 1



(b) OPV-136/2: NaOH-Zugabe, Fraktion 2



(c) OPV-140/1: MPTMS-Zugabe, Fraktion 1



(d) OPV-140/2: MPTMS-Zugabe, Fraktion 2

Abbildung 4.66: Nachgiebigkeiten für unterschiedliche Styrol/MPTMS/Mg-Polymerkomposite. Ansatzverhältnis Styrol/MPTMS/MgCl₂: 90/10//2.

dissipiert wird, den der elastisch gespeicherten übersteigt. Dies entspricht einer hohen Dämpfung in der Probe.

Die Verlustfaktoren der anderen Styrol-Komposite zeigen ebenfalls einen frequenzabhängigen Anstieg, der aber mit sinkendem Polymergehalt schwächer wird, um schließlich bei OPV-140/2 frequenzunabhängig zu werden. Speicher- und Verlustnachgiebigkeit dieser Probe sind ebenfalls frequenzunabhängig, was auf eine starke Vernetzung schließen läßt.

Wie anhand der rheologischen Untersuchungen ersichtlich ist, sind alle Styrol-Komposite vernetzt, wobei innerhalb des Meßbereichs bei OPV-136/1 und OPV-136/2 das gummielastische Plateau für niedrige Frequenzen erreicht wird. Die Höhe des Plateaus entspricht der im entsprechenden Vergleichspolymer. Eine Ausnahme bildet hier OPV-140/1, bei der das Plateau nicht

Tabelle 4.11: Verwendete Versuchsparameter bei der Herstellung von Polymerkompositen in Emulsion.

Monomere	Ansatzverhältnisse [†]	abweichende Synthesebedingungen
BuA	90/10//2	Zugabe von MPTMS am Anfang der Reaktion
BuMA	90/10//4	Zugabe von NaOH am Anfang der Reaktion
Styrol	80/20//2	Zugabe von NaOH am Ende der Reaktion
	80/20//4	

[†]Die Angabe entspricht Monomer/MPTMS//MgCl₂.

vollständig erreicht wird. Außerdem zeichnet sich diese Probe im Vergleich zum entsprechenden BuMA-Polymerkomposit durch eine niedrigere Speichernachgiebigkeit aus. Die Ursache hierfür wird bei einem Vergleich der Ergebnisse aus TGA und FT-IR deutlich. Das Komposit besitzt einen sehr niedrigen Polymergehalt, der eher dem der Komposite aus der 2. Fraktion entspricht. Dadurch ist auch der Einfluß des Polymers auf die Eigenschaften geringer.

Die rheologischen Messungen machen deutlich, daß sowohl die organische als auch die anorganische Komponente maßgeblich zu den Eigenschaften des Polymerkomposits beitragen. Je nach Zusammensetzung des Komposits können dabei die Eigenschaften des Polymers oder des Mg-Silikats überwiegen.

Einfluß der Ansatzverhältnisse

Aus den im vorigen Abschnitt diskutierten rheologischen Daten geht hervor, daß das Verhältnis der organischen Komponente zur anorganischen einen großen Einfluß auf die Eigenschaften des Polymerkomposits hat. Um diesen Einfluß näher zu untersuchen, wurden die Reaktionen mit unterschiedlichen Ansatzverhältnissen wiederholt. Hierfür wurden sowohl der MPTMS-Gehalt als auch der Gehalt an MgCl₂ im Ansatz variiert. In Tabelle 4.11 sind die einzelnen Ansatzverhältnisse aufgelistet.

Aus den in Abschnitt 3.6 diskutierten Gründen ist die Elementaranalyse zur Untersuchung der hier synthetisierten Polymerkomposite nicht geeignet. Einfache Aussagen bezüglich des relativen Gehalts an organischer und anorganischer Komponente können dagegen mit der TGA gewonnen werden. Unter der Annahme, daß das Polymer im Komposit bei hohen Temperaturen vollständig

abgebaut wird, stellen die Rückstände den anorganischen Anteil des Polymerkomposits dar. Hierbei muß berücksichtigt werden, daß bereits durch das Silicium im MPTMS Rückstände in Form von SiO_2 zurückbleiben. Die in Abbildung 4.67 (a) dargestellten Ergebnisse der Vergleichscopolymere zeigen, daß diese Rückstände nicht vernachlässigbar sind. Allgemein macht sich eine Zunahme der Rückstandsmenge mit steigendem MPTMS-Gehalt im Ansatz bemerkbar. Wird das Produkt unter alkalischen Bedingungen vernetzt, wird die Rückstandsmenge zusätzlich erhöht. Dies ist auf den Verlust der Methoxygruppen während des Kondensationsschritts zurückzuführen. Bei den BuMA/MPTMS-Copolymeren zeigt sich in beiden Fällen eine Verdopplung der Rückstandsmenge mit der Verdopplung des MPTMS-Gehalts im Ansatz. In den BuA/MPTMS-Copolymeren sind die Unterschiede nicht so deutlich ausgeprägt wie zu erwarten wäre. Dies ist auf die Abhängigkeit der Ergebnisse vom Hydrolyse- und Kondensationsgrad zurückzuführen.

Insgesamt liegen die Werte über dem Bereich, der für die jeweiligen Ansatzverhältnisse zu erwarten wäre. Besonders bei den 80/20-Ansätzen liegen die Werte über dem Anteil, der für reines MPTMS zu erwarten ist. Dies läßt sich nicht mehr mit einem höheren MPTMS-Gehalt im Polymer im Vergleich zum Ansatz erklären. Vielmehr ist davon auszugehen, daß das Polymer durch das silikatische Netzwerk stabilisiert wird, wodurch der thermische Abbau innerhalb des Meßbereichs nur unvollständig ist. Damit kann dieses Analyseverfahren nicht zur Absolut-Bestimmung der Zusammensetzung herangezogen werden. Da jedoch alle Polymere und Polymerkomposite nach dem gleichen Verfahren hergestellt wurden, sollte dieser Fehler keinen entscheidenden Einfluß bei einem Vergleich der Proben untereinander haben. Diese Annahme wird durch die oben beobachteten Trends bei den einfachen Copolymeren in Abbildung 4.67 (a) bestätigt.

Aus den IR-Spektren der Polymerkomposite geht hervor, daß das MPTMS bei Ansätzen mit geringem MgCl_2 -Gehalt vollständig hydrolysiert und kondensiert ist. Nur bei sehr hohen MgCl_2 -Gehalten zeigt sich ein geringer Gehalt freier Silanolgruppen, der jedoch vernachlässigbar ist. Für einen Vergleich der TGA-Daten werden daher die alkalisch vernetzten Vergleichspolymere herangezogen.

Ein Vergleich der TGA-Daten in Abbildung 4.67 bestätigt die Beobachtungen, die bereits im vorangegangenen Abschnitt diskutiert wurden. So ist der Polymergehalt der Produkte aus Fraktion 2 immer am niedrigsten. Bei den Kompositen, die nach dem Verfahren der MPTMS-

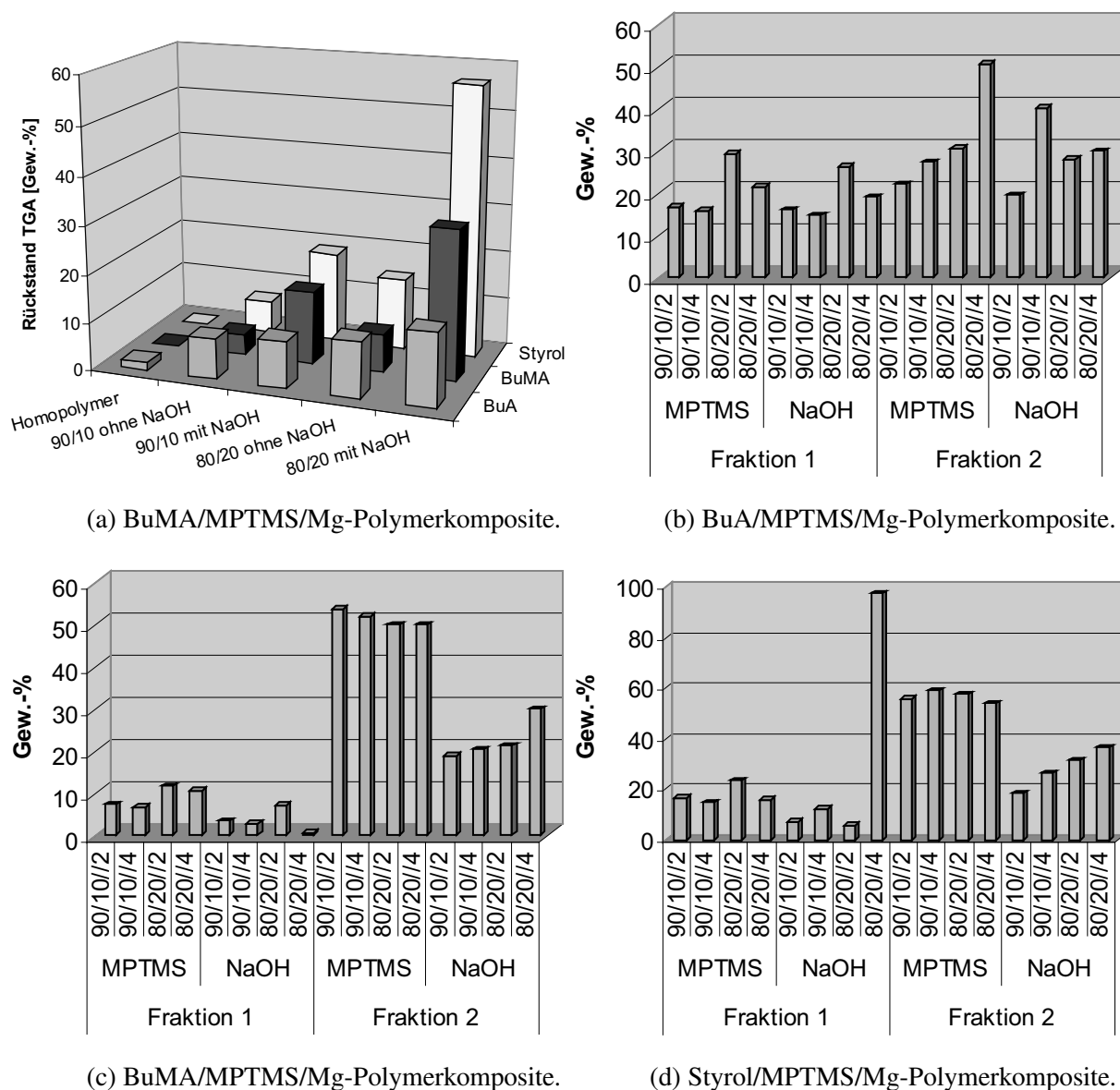


Abbildung 4.67: Rückstandsmengen beim thermischen Abbau der Polymerkomposite.

Zugabe hergestellt wurden, ist die Menge des Rückstands höher als bei den Produkten, bei denen die NaOH während der Reaktion dazugegeben wurde. Dies zeigt sich besonders deutlich bei den BuMA- und Styrol-Kompositen. Bei den BuA-Kompositen ist dieser Effekt nur schwach ausgeprägt.

Eine grundsätzliche Zunahme der anorganischen Komponente mit Erhöhung der MPTMS- und MgCl_2 -Menge im Ansatz kann nicht festgestellt werden. Stattdessen nimmt die Menge des Rückstands bei allen Produkten der 1. Fraktion unabhängig vom verwendeten Comonomer

oder dem Reaktionsweg mit Erhöhung des MgCl_2 -Gehalts im Ansatz ab und mit Erhöhung des MPTMS-Gehalts zu. Das entgegengesetzte Verhalten zeigen die Polystyrolkomposite, die über das *NaOH-Verfahren* hergestellt wurden. Der hohe Wert, der sich bei dem Styrolkomposit der 80/20//4-Probe (*NaOH-Verfahren*, Fraktion 1) zeigt, muß als „Ausreißer“ angesehen werden. Ein Vergleich mit dem IR-Spektrum zeigt, daß das Produkt fast kein Polymer enthält und die gewünschte Reaktion nicht stattgefunden hat.

Bei den Produkten der Fraktion 2 zeigt sich ein anderes Verhalten, wobei zusätzlich eine Abhängigkeit vom Herstellungsverfahren zu beobachten ist. Die Polymerkomposite aus dem *NaOH-Verfahren* zeigen einen Anstieg der Rückstandsmenge sowohl mit dem MPTMS- wie auch mit dem MgCl_2 -Gehalt. Bei den Produkten aus dem MPTMS-Verfahren kann kein Zusammenhang mehr zum Ansatzverhältnis gefunden werden. Während bei den BuA-Kompositen noch eine Zunahme der Rückstandsmenge mit MPTMS- und MgCl_2 -Gehalt gefunden wird, dreht sich dieses Verhalten bei den BuMA-Kompositen komplett um. Die Styrol-Komposite zeigen überhaupt keinen Einfluß der Ansatzverhältnisse.

Bei der Verwendung von BuA fällt auf, daß die Unterschiede zwischen den einzelnen Proben deutlich geringer ausfallen als bei den BuMA- und Styrol-Kompositen. Es kann auch nicht mehr eindeutig festgestellt werden, ob es sich bei den beobachteten Differenzen nicht um eine normale Streuung der Ergebnisse handelt. Ein Vergleich mit den einfachen BuA/MPTMS-Copolymeren zeigt aber, daß dies ein allgemeines Phänomen ist, das bei der Verwendung von BuA auftritt.

In Tabelle 4.12 sind die Glasübergänge der einfachen MPTMS-Copolymere und der entsprechenden Homopolymere aufgeführt. Die Copolymere zeigen eine gegenüber den Homopolymeren erhöhte Glasstemperatur, die mit dem MPTMS-Gehalt steigt. Bei den BuA/MPTMS-Copolymeren ist zwischen den beiden Ansätzen kein Unterschied in der Glasstemperatur zu sehen. Dies deckt sich mit den Ergebnissen aus der TGA, wo ebenfalls nur geringe Unterschiede zwischen den Proben zu erkennen waren. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß trotz des höheren MPTMS-Gehalts des 80/20-Ansatzes nicht mehr MPTMS in das Copolymer eingebaut wurde als bei dem 90/10-Ansatz.

Bei den Polymerkompositen zeigen bis auf einige Ausnahmen alle Proben trotz Vernetzung Glasübergänge, die im Bereich der einfachen Copolymere liegen. Proben mit einem Gehalt ab

Tabelle 4.12: Glasübergänge der einfachen MPTMS-Copolymere.

Monomer	Monomer/MPTMS	Glasübergänge	
		ohne NaOH	mit NaOH
BuA	100/0	−47°C	
	90/10	−37°C	−33°C
	80/20	−37°C	(−36°C) [†]
BuMA	100/0	28°C	
	90/10	47°C	42/54°C
	80/20	55°C	55°C
Styrol	100/0	108°C	
	90/10	109°C	134°C
	80/20	146°C	–

[†] Der Glasübergang ist nur noch schwach.

50 Gew.-% anorganischer Komponente zeigen keinen Glasübergang mehr. Die Lage der Glas-temperaturen unterliegt einer normalen Streuung. Eine Abhängigkeit des Glasübergangs von Ansatz oder Syntheseverfahren wird nicht beobachtet. So liegen die Glastemperaturen der BuA-Komposite zwischen −41°C und −21°C, die der BuMA-Komposite in einem Bereich von 37–49°C und die der Styrol-Komposite zwischen 109°C und 113°C. Eine vollständige Auflistung der Glastemperaturen befindet sich in den Tabellen A.7–A.9 des Anhangs.

Aus den Glastemperaturen wird ersichtlich, daß trotz der Vernetzung innerhalb der Komposite die Polymerketten ihre individuelle Beweglichkeit behalten. Dies könnte für einen niedrigen Vernetzungsgrad sprechen, bei dem die anorganischen Partikel über einzelne MPTMS-Gruppen an das Polymer gebunden sind. Die Zahl der Querverknüpfungen zu weiteren Polymerketten muß dabei gering sein, da selbst bei hohen Gehalten der anorganischen Partikel von bis zu 50 Gew.-% die Glastemperatur erhalten bleibt.

4.5.2 Polymerisation in Lösung

Der entscheidende Schritt bei der Synthese der Polymerkomposite ist die Kupplung von organischer und anorganischer Komponente. Bei der Herstellung in Emulsion ergibt sich grundsätzlich das Problem, daß das MPTMS einer Hydrolyse durch das im Überschuß vorhandene Wasser

Tabelle 4.13: Ansatzverhältnisse für die Herstellung von Polymerkompositen in Lösung.

Ansatzverhältnis	Styrol/MPTMS/MgCl ₂	90/10//2
Monomerkonzentration	OPV-163	4 mol · L ⁻¹
	OPV-164	2 mol · L ⁻¹
	OPV-165	1 mol · L ⁻¹
Initiator(konzentration)	AIBN	1 mol%
Temperatur		60 °C
Reaktionszeit		5 h

unterliegt. Die so entstehenden Silanolgruppen reagieren im Folgeschritt über Kondensationsreaktionen mit weiteren Silanol- oder Methoxysilylgruppen unter Vernetzung des Produkts. Geschwindigkeit von Hydrolyse und Kondensation sind dabei stark pH-abhängig. Zusätzlich muß berücksichtigt werden, daß die Kupplung nur an der Phasengrenzfläche stattfinden kann.

Wie wirkt sich nun der Wechsel zu einem homogenen Medium auf die Reaktion zum Polymerkomposit aus? Um dies zu untersuchen, wurden mit Styrol und MPTMS in Gegenwart von MgCl₂ Copolymerisationen durchgeführt. Hierfür wurde ein Lösungsmittel benötigt, das in der Lage ist, sowohl das MgCl₂ als auch das Monomer und entstehendes Polymer zu solvatisieren. Es wurden Löslichkeitsversuche mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln durchgeführt, die hohe Dielektrizitätskonstanten aufweisen. Die besten Ergebnisse wurden mit DMF und DMSO erzielt. Im weiteren Verlauf wurde DMF der Vorzug gegeben, da es unproblematischer in der Verwendung ist.

Im Vergleich zu Wasser ist DMF aufgrund seiner kleineren Dielektrizitätskonstante nicht in der Lage, MgCl₂ in hohen Mengen zu lösen. Aus diesem Grund wurde ein Ansatzverhältnis Styrol/MPTMS/MgCl₂ von 90/10//2 gewählt, um einerseits die Konzentration des MgCl₂ so gering wie möglich zu halten und gleichzeitig die Produkte mit denen aus der Emulsionspolymerisation vergleichen zu können. Tabelle 4.13 faßt die Reaktionsbedingungen zusammen.

Mit dem in Versuch OPV-163 verwendeten Ansatzverhältnis konnte keine stabile Lösung erhalten werden, da es aufgrund des hohen MgCl₂-Gehalts zur Entmischung kam. Der gesamte

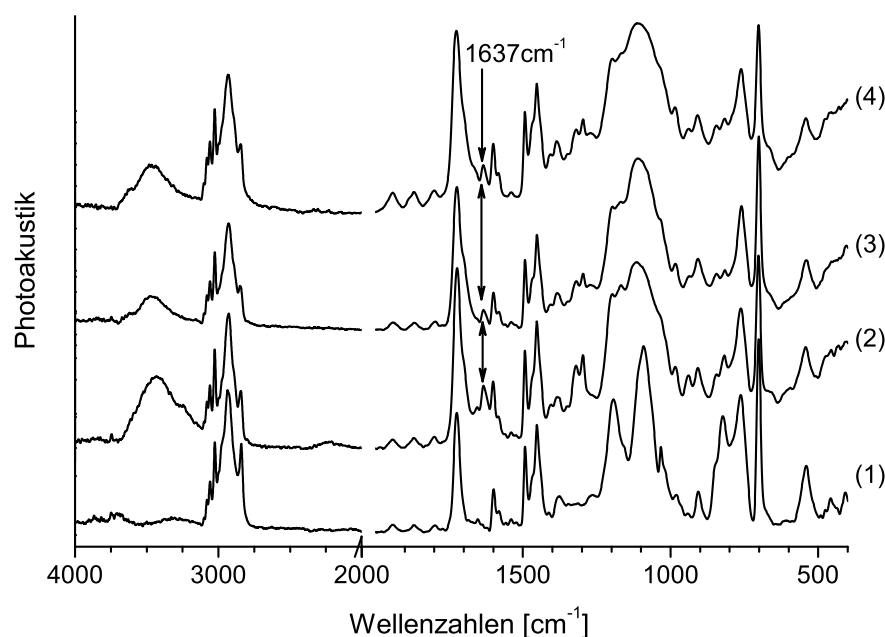


Abbildung 4.68: IR-Spektren der in Lösung hergestellten Polymerkomposite. (1) Styrol/MPTMS-Copolymer, (2) OPV-163, (3) OPV-164, (4) OPV-165.

Ansatz war bereits nach drei Stunden geliert, so daß die Reaktion zu diesem Zeitpunkt abgebrochen werden mußte. Da das Produkt bereits unter diesen Bedingungen vernetzte, mußte auf die Zugabe von NaOH verzichtet werden. Um das Problem der Vernetzung zu umgehen, wurde schrittweise die Monomerkonzentration verringert, s. Tabelle 4.13. So konnte mit der Halbierung der Monomerkonzentration eine Entmischung des Systems verhindert werden. Trotzdem war das Reaktionsgemisch nach 5 h ebenfalls geliert. Mit einer weiteren Halbierung der Monomerkonzentration (OPV-165) gelierte das Produkt nicht mehr. Nach der Aufarbeitung war keines der Produkte mehr löslich, was im Fall von OPV-165 auf ein nachträgliches Altern der Probe zurückzuführen ist.

Abbildung 4.68 zeigt die IR-Spektren der über Lösungspolymerisation erhaltenen Polymerkomposite. Im Vergleich zum Spektrum des einfachen Copolymeren (1) treten bei den Polymerkompositen einige neue Absorptionsbanden auf, die unpolymerisiertem MPTMS zuzuordnen sind. Insbesondere die Doppelbande bei 1300cm^{-1} und 1322cm^{-1} der asymmetrischen C–O-Schwingung und die Vinylschwingung bei 1637cm^{-1} beweisen dies. Die Bindung an das

anorganische Partikel erfolgt dabei über Silanolgruppen des MPTMS.

Zusätzlich ist bei 3445 cm^{-1} eine breite OH-Schwingung zu erkennen, die von den hydrolysierten Methoxysilylgruppen stammt. Im Bereich zwischen 500 cm^{-1} und 400 cm^{-1} sind neue Absorptionsbanden eines Silikatgerüsts zu sehen, die von Si–O–Si- und Mg–O-Schwingungen stammen. Im Gegensatz zu den Polymerkompositen, die über die Emulsionspolymerisation gewonnen wurden, zeigt keine der Proben die für $\text{Mg}(\text{OH})_2$ oder MgO charakteristische scharfe OH-Absorption bei 3698 cm^{-1} . Vielmehr scheint die Vernetzung über –Si–O–Mg–O–Si-Brücken stattzufinden.

Da bei der Herstellung die abschließende alkalische Kondensation nicht durchgeführt werden konnte, ist der Kondensationsgrad gering und in der Probe eine relativ große Menge an freien Silanolgruppen vorhanden. Anhand der Breite der OH-Bande und der Schulter in der Carbonylbande ist zu erkennen, daß es zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Silanol- und Carbonylgruppen im Komposit kommt.

Ein Vergleich der Produkte, die bei verschiedenen Monomerkonzentrationen gewonnen wurden, zeigt mit abnehmender Gesamtmonomerkonzentration eine Zunahme in der Intensität der Schwingungsbande bei 500 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} . Dagegen nimmt die Intensität der Banden von unpolymerisiertem MPTMS ab. Durch das Arbeiten bei größerer Verdünnung ist es somit möglich, den Anteil des MPTMS im Backbone des Polymers und des Magnesiums zu erhöhen. Gleichzeitig wird die unerwünschte Nebenreaktion von freiem MPTMS mit dem wachsenden Silikatgerüst zurückgedrängt. Außerdem ist eine relative Abnahme in der Intensität der OH-Bande zu erkennen. Daraus folgt, daß auch der Kondensationsgrad bei zunehmender Verdünnung steigt. Die Hauptursache für dieses Verhalten ist in den sich stark ändernden Reaktionsbedingungen zu suchen, wie dem Wegfall der Entmischung sowie einem späten Gelpunkt.

Die relativen Verhältnisse der eingesetzten Edukte sind bei allen drei Versuchen gleich. Der anorganische Rückstand der Produkte in der TGA sollte daher in der gleichen Größenordnung liegen. Ein Blick in Tabelle 4.14 bestätigt dies. Zusätzlich sind in der Tabelle die Ergebnisse aus der DSC zusammengestellt. Die Daten spiegeln bereits den anhand der IR-Spektren diskutierten Trend wieder. Mit zunehmender Verdünnung des Reaktionsansatzes steigt die Glasstemperatur der Polymerkomposite. Dies liegt daran, daß mehr MPTMS-Gruppen copolymerisieren und so mehr

Tabelle 4.14: Ergebnisse der thermischen Analyse für die Polymerkomposite aus der Lösungspolymerisation.

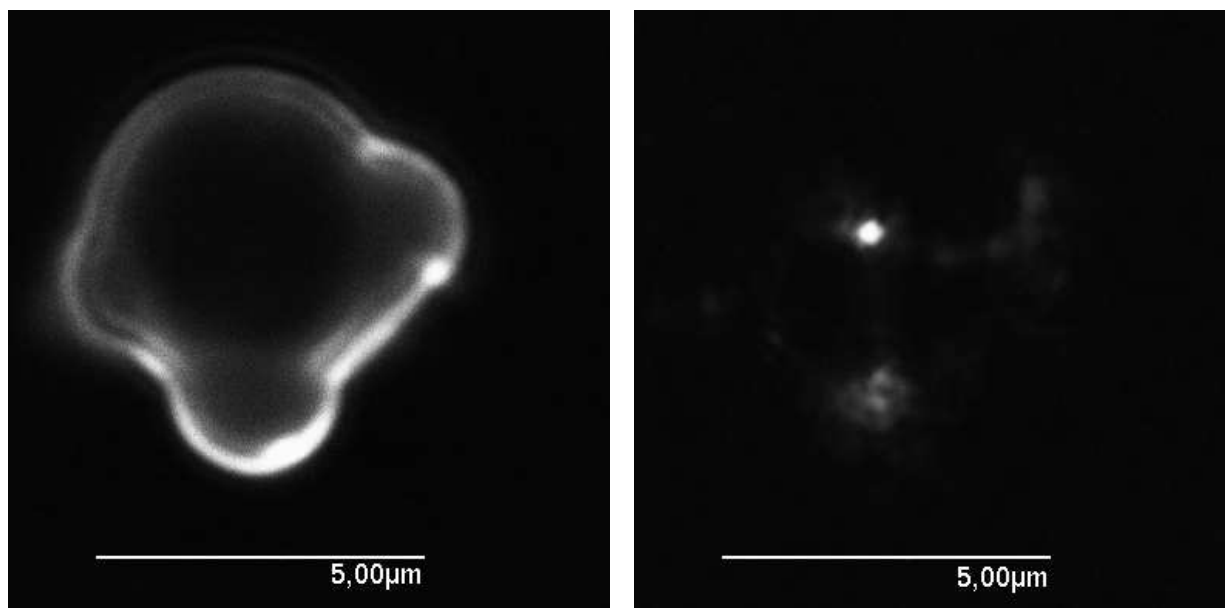
Probe	Rückstand i. d. TGA	Glasübergang
	Gew.-%	°C
St/MPTMS	1	73
OPV-163	16	112
OPV-164	17	146
OPV-165	19	149

Netzpunkte entstehen, welche die Beweglichkeit des Polymers einschränken. Die zunehmende Vernetzung macht sich zusätzlich in einer Abnahme der Intensität des Glasübergangs bemerkbar. In der Reihe, in der die Glastemperatur steigt, wird der Bereich, über den sich der Glasübergang erstreckt, immer breiter. Bei OPV-165 ist er kaum noch zu erkennen.

Wie schon bei den Polymerkompositen aus der Emulsionspolymerisation zeigt sich in den CLSM-Bildern eine Agglomeration kleinerer Partikel zu größeren Konglomeraten. Im Unterschied dazu zeigen die Partikel jedoch nur an den Rändern Fluoreszenz. Dies weist auf eine sehr dichte Oberfläche der Partikel hin, die für den Fluoreszenzfarbstoff undurchlässig ist.

Neben den größeren Konglomeraten befinden sich in den Produkten, die während der Reaktion nicht vollständig vernetzten, auch kleinere Agglomerate von etwa 4–5 μm Durchmesser, wie sie in Abbildung 4.69 gezeigt sind. Auffällig ist hier die fast perfekt sphärische Gestalt des Partikels, die auf eine Micellen-Bildung des MPTMS während der Reaktion deutet. Interessant ist, daß im Reflexionsbild nur in der Mitte der Kugel ein einzelner, scharfer Reflex zu sehen ist. Ein möglicher Grund hierfür ist, daß der Laserstrahl an der Innenseite des Partikels gespiegelt und ähnlich einem Hohlspiegel im Brennpunkt fokussiert wird. Dies würde bedeuten, daß diese Partikel entweder hohl oder homogen mit einem transparenten Stoff gefüllt sind.

Untersuchungen zur thermischen Stabilität zeigen, daß der Abbau der Polymerkomposite etwa 20°C später einsetzt als bei den einfachen Copolymeren. Wie Abbildung 4.70 zu entnehmen ist, werden alle Polymerkomposite in einer Stufe bei 425°C abgebaut. Dies bestätigt die Annahme, daß der Teil an unpolymerisiertem MPTMS im Polymerkomposit nicht nur absorbiert ist,



(a) Fluoreszenzbild

(b) Reflexionsbild

Abbildung 4.69: CLSM-Aufnahmen eines über Lösungspolymerisation hergestellten Styrol/MPTMS/Mg-Polymerkomposits (OPV-176/2, lösliches Produkt).

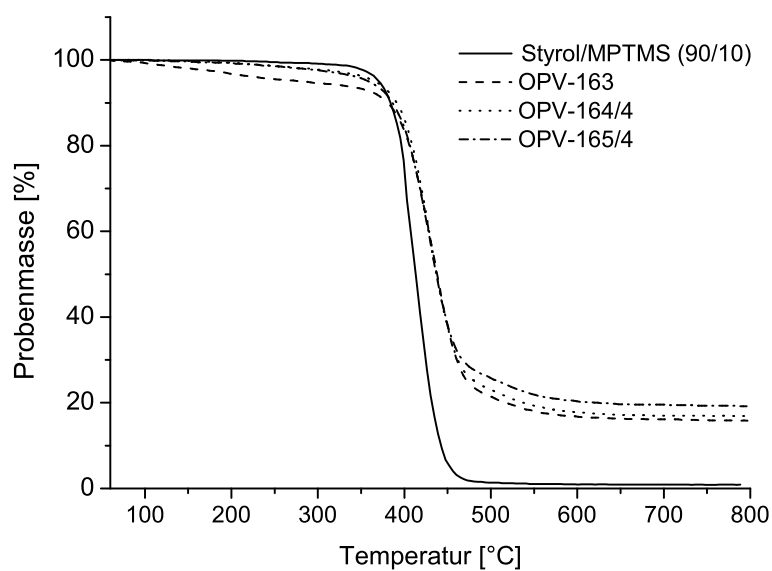


Abbildung 4.70: Abbaukurven der über Lösungspolymerisation hergestellten Styrol/MPTMS/Mg-Polymerkomposite.

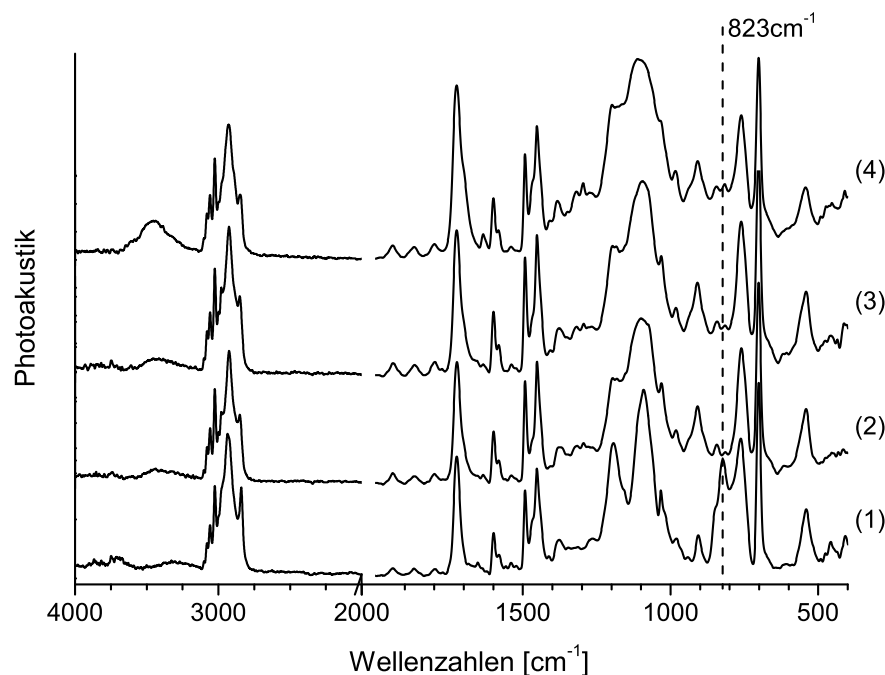


Abbildung 4.71: IR-Spektren in Lösung hergestellter St/MPTMS/Mg-Polymerkomposite. (1) St/MPTMS, (2) 95/5//2 (OPV-177), (3) 95/5//4 (OPV-178), (4) 90/10//2 (OPV-176).

sondern fest gebunden vorliegt.

Auch ein Herabsetzen des MPTMS-Gehalts im Ansatz kann das Gelieren der Polymerkomposite nicht verhindern. In Abbildung 4.71 sind die Produktspektren dargestellt, wie sie für verschiedene MPTMS- und MgCl_2 -Verhältnisse erhalten wurden. Im Vergleich zu dem Komposit, das mit 10 mol% MPTMS hergestellt wurde, ist der Anteil an nicht polymerisiertem MPTMS bei diesen Proben noch geringer. Alle Proben weisen eine Abnahme der Methoxysilyl-Banden bei 823 cm^{-1} und 2840 cm^{-1} auf. Gleichzeitig fehlt die OH-Absorption, während im Bereich der Si–O–Si-Schwingungen ($1200\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$) eine Verbreiterung der Absorptionsbanden sichtbar wird, die auf eine Vernetzung der Polymerkomposite über die MPTMS-Einheiten zurückzuführen ist. Das Fehlen der Si–O–Si-Bande bei 621 cm^{-1} zeigt, daß die direkte Vernetzung von MPTMS-Gruppen nicht die einzige Möglichkeit darstellt. Vielmehr zeigen die schwachen Absorptionen im Bereich zwischen 500 cm^{-1} und 400 cm^{-1} , daß auch hier die Vernetzung über –Si–O–Mg–O–Si–Brücken berücksichtigt werden muß.

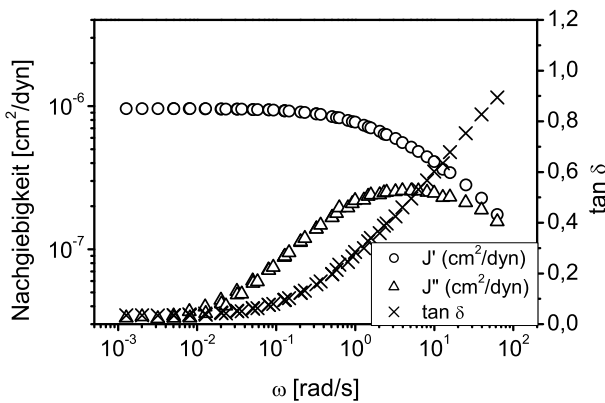
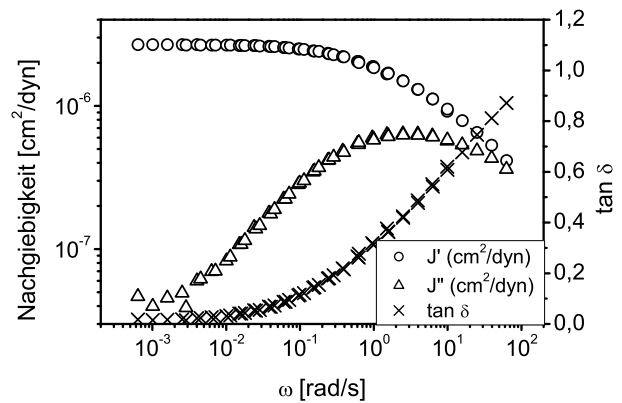
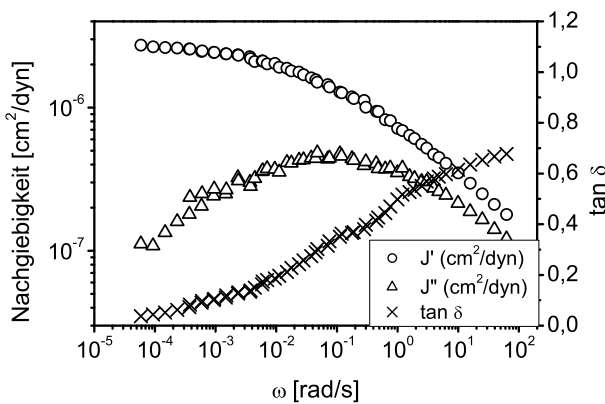
(a) St/MPTMS/MgCl₂: 95/5//2 (OPV-177)(b) St/MPTMS/MgCl₂: 95/5//4 (OPV-178)(c) St/MPTMS/MgCl₂: 90/10//2 (OPV-176)

Abbildung 4.72: Speicher- und Verlustnachgiebigkeiten der aus Lösungspolymerisation erhaltenen Mg/MPTMS-Polymerkomposite.

Die Menge des MgCl₂ hat einen großen Einfluß auf die Hydrolyse- und Kondensationsgeschwindigkeit. Bezogen auf die Konzentration im Ansatz, enthält der 90/10//2-Ansatz die gleiche MgCl₂-Konzentration wie der 95/5//4-Ansatz. Daher sollten sich bei diesen Proben etwa die gleichen Effekte beobachten lassen. Ein Vergleich der Zeiträume, in denen die Proben vernetzen, bestätigt dies. So sind die Ansätze mit den hohen MgCl₂-Konzentrationen (OPV-176, OPV-178) bereits nach 2 h vollständig vernetzt. Bei halber MgCl₂-Konzentration (OPV-177) tritt die vollständige Vernetzung dagegen erst nach der doppelten Zeit ein.

Die Vernetzung der Proben läßt sich auch an ihrem rheologischen Verhalten nachweisen. In Abbildung 4.72 sind die Speicher- und Verlustnachgiebigkeiten für die einzelnen Ansätze wiedergegeben. Bei allen Proben steigt die Speichernachgiebigkeit mit abnehmender Frequenz

und geht bei niedrigen Frequenzen in das gummielastische Plateau über. Bei OPV-176 (Abbildung 4.72 (c)) wird das Plateau nicht ganz erreicht, das Abfallen der Verlustnachgiebigkeit bei niedrigen Frequenzen macht aber deutlich, daß auch diese Probe ein gummielastisches Plateau aufweist.

4.5.3 Zusammenfassung

Aus den Ergebnissen der einzelnen Untersuchungen geht hervor, daß sich die über die *in situ*-Emulsionspolymerisation hergestellten Polymerkomposite strukturell von den Polymerkompositen auf Basis der Mg/MPTMS-Hybride unterscheiden. Die anorganische Komponente wird hier von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Partikeln gebildet, die in die Polymermatrix eingebunden sind.

Alle erhaltenen Polymerkomposite sind vernetzt und lassen sich als viskoelastische Feststoffe charakterisieren. Bei großen Polymergehalten dominiert das Polymer die Eigenschaften des Komposits. Neben den rheologischen Eigenschaften zeigt sich dies in dem Auftreten eines Glasübergangs, der dem des einfachen, vernetzten Copolymers entspricht. Dabei ist bemerkenswert, daß die anorganischen Partikel keinen Einfluß auf die Glasstemperatur haben. Dies spricht für eine weitläufige Verteilung der $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Partikel in der polymeren Matrix, bei der die Segmentlängen zwischen den Netzknoten groß sind. Erst bei Polymergehalten unter 50 Gew.-% erreicht die Partikeldichte des $\text{Mg}(\text{OH})_2$ einen kritischen Wert, bei dem sich das Verhalten der Polymerkomposite gänzlich wandelt und dem stark vernetzter Stoffe entspricht. Diese Komposite zeigen keinen Glasübergang mehr und gleichen in ihren Eigenschaften mehr einem anorganischen Feststoff.

Die Strukturaufklärung zeigt, daß das als Kupplungsagens dienende MPTMS fast quantitativ hydrolysiert wird und mit dem $\text{Mg}(\text{OH})_2$ kondensiert ist. Die alkalische Vernetzung der Polymerketten über MPTMS-Gruppen, wie sie bei der Abwesenheit des MgCl_2 beobachtet wird, besitzt keine Bedeutung. Vielmehr findet die Vernetzung der Produkte über die $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Partikel statt, die während der Reaktion entstehen. Abbildung 4.73 zeigt schematisch die Bindungsverhältnisse zwischen Polymer und anorganischer Komponente innerhalb der Kupplungssphäre. Unabhängig vom gewählten Syntheseweg ist selbst bei hohen Gehalten an $\text{Mg}(\text{OH})_2$ kaum unpolymersiertes MPTMS in den Polymerkompositen zu finden.

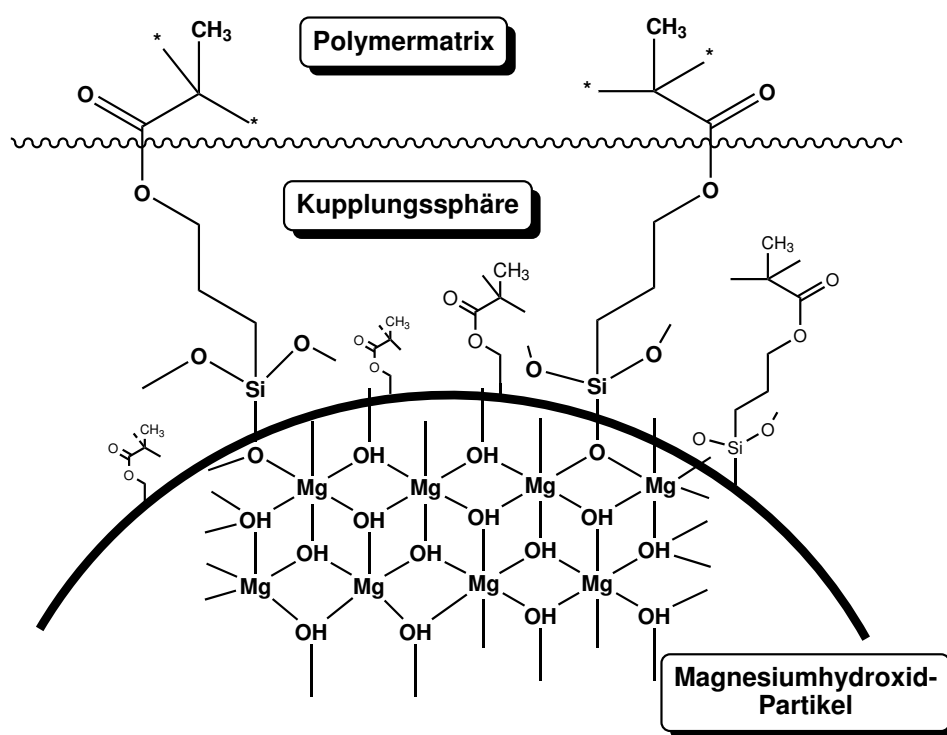


Abbildung 4.73: Schematische Darstellung der Bindungsverhältnisse zwischen den beiden Komponenten der Polymerkomposite aus den *in situ*-Polymerisationen in Emulsion.

Der auffälligste Unterschied besteht in der Zusammensetzung der beiden Fraktionen eines Versuchs. Durch die Reaktion des MgCl_2 bzw. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ mit dem MPTMS während der Polymerisation entsteht ein weitläufiges Netzwerk, das mit zunehmender Größe und Anteil der anorganischen Komponente immer schwerer durch den Emulgator zu stabilisieren ist. Daher fällt bereits während der Reaktion ein $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -reiches Rohprodukt aus. Emulgiert verbleiben die leicht vernetzten Polymerkomposite mit geringem $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Gehalt. Durch diese frühzeitige Auftrennung ändert sich auch die Reaktionskinetik bezüglich der beiden Fraktionen, die im weiteren Verlauf zu den unterschiedlichen Zusammensetzungen führt. Die größten Unterschiede sind bei den Produkten der 1. Fraktion zu sehen. Hier zeigt sich, daß bei den über das *MPTMS-Verfahren* hergestellten Polymerkompositen relativ große $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Mengen in das Komposit eingebaut werden können, ohne das wachsende Latexpartikel zu destabilisieren. In den Produkten, bei denen dagegen die NaOH erst während der Reaktion dazugegeben wurde, ist kein $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nachweisbar. Dieses Verhalten ist auf das komplexe Zusammenspiel verschiedener Versuchsparmeter wie dem Zeitpunkt der NaOH- und MPTMS-Zugabe, dem Hydrolysegrad des MPTMS sowie dem

Verhältnis von polymerisierten zu freiem MPTMS zurückzuführen. Außerdem muß berücksichtigt werden, daß sich das MPTMS in Abhängigkeit des Hydrolysegrads selbst wie ein Emulgator verhält.

Bei dem *NaOH-Verfahren* liegt ein Teil des MPTMS bereits polymerisiert vor. Außerdem ist es zum Zeitpunkt der NaOH-Zugabe fast vollständig hydrolysiert. Dies haben Untersuchungen zur Hydrolysegeschwindigkeit gezeigt [66]. Bei der Zugabe der NaOH wird einerseits das MgCl_2 in sein Hydroxid überführt. Andererseits befindet sich der größte Teil des MPTMS an der Phasengrenze der Monomertröpfchen, wodurch es gleichzeitig zur Kondensation zwischen dem $\text{Mg}(\text{OH})_2$ und den Silanolgruppen des MPTMS kommt. Dieser Reaktionsschritt führt schnell zu einer weitreichenden Vernetzung, bei der das Polymerkomposit ausgefällt wird.

Bei dem *MPTMS-Verfahren* herrschen andere Bedingungen, da bereits zu Beginn der Reaktion das MgCl_2 in $\text{Mg}(\text{OH})_2$ überführt wurde. Wird das MPTMS dazugegeben, sollte es sich aufgrund seiner hydrophoben Eigenschaften zunächst bevorzugt in den Monomertröpfchen sammeln. Die Bildung einer Fällung direkt an der Eintropfstelle zeigt jedoch, daß es zu einer schnellen Hydrolyse und Kondensation des MPTMS mit dem $\text{Mg}(\text{OH})_2$ kommt. Da in den Produkten von Fraktion 2 keine Hinweise auf Vinylgruppen des MPTMS mehr zu finden sind, ist anzunehmen, daß es simultan zu einer Polymerisation der MPTMS-Gruppen kommt. Auch die weitere Polymerisation auf bereits ausgefälltem Komposit muß dabei berücksichtigt werden. Ein Teil des MPTMS wird bei diesem Verfahren nicht sofort gefällt, sondern kondensiert erst nach der Polymerisation mit $\text{Mg}(\text{OH})_2$ an der Phasengrenze der Monomertröpfchen. Vernetzungsgrad und Molmasse der Polymerkomposite bleiben auf diese Weise klein, so daß diese Latexpartikel während der Reaktion in der Emulsion stabilisiert werden können und nicht ausfallen.

Ein Einfluß der Ansatzverhältnisse auf die Polymerkomposite kann nicht festgestellt werden. Dies ist in erster Linie darauf zurückzuführen, daß ein Großteil des Ansatzes schon während der Reaktion ausfällt. Die breite Streuung der einzelnen Analysedaten zeigt, daß die so erzeugten Polymerkomposite nicht homogen sind. Unterschiede, die sich durch die Änderungen der Ansatzverhältnisse ergeben, sind daher im Vergleich zu gering, um noch analytisch erfaßt zu werden.

Durch den Wechsel zu einem homogenen Reaktionsmedium werden gänzlich andere Poly-

merkomposite erhalten. Dies hängt unter anderem damit zusammen, daß aufgrund des Reaktionsverlaufs auf die Zugabe von NaOH verzichtet werden mußte. So entsteht während der Reaktion kein $\text{Mg}(\text{OH})_2$, das in das Komposit eingebaut werden kann. Außerdem verlaufen Hydrolyse und Kondensation unter neutralen Bedingungen deutlich langsamer. Dadurch gewinnt der Einfluß des MgCl_2 an Bedeutung. Aufgrund seiner geringen Basizität ist MgCl_2 selbst in der Lage, die Hydrolyse und damit die Kondensation merklich zu beschleunigen. Dabei sollte die Hydrolyse-/Kondensationsgeschwindigkeit mit der Konzentration des MgCl_2 zunehmen. Dies zeigt sich in der Verschiebung des Gelpunktes zu kürzeren Reaktionszeiten bei steigendem MgCl_2 -Gehalt im Ansatz.

Insgesamt ist der Grad der Vernetzung geringer als bei den Polymerkompositen, die aus der Emulsion erhalten wurden. Dies zeigen die Ergebnisse der rheologischen Untersuchungen. Alle Proben zeigen ein ausgeprägtes gummielastisches Plateau, das bei sinkendem MPTMS- und MgCl_2 -Gehalt bereits bei Frequenzen von 1 rad s^{-1} erreicht wird. Im Vergleich dazu wird dieses Plateau bei den Polymerkompositen aus der Emulsion erst bei niedrigeren Frequenzen erreicht. Außerdem gehen dort der Übergangsbereich vom Glasplateau und das gummielastischen Plateau fast fließend ineinander über. Die Komposite, die aus der Lösung erhalten wurden, zeigen damit ein engeres Relaxationszeitspektrum als die entsprechenden Komposite aus der Emulsion. Dies ist auf den unterschiedlichen Aufbau der jeweiligen Polymerkomposite zurückzuführen. So spielen bei den Kompositen aus der Emulsion die verschiedenen Partikelgrößen des gebundenen $\text{Mg}(\text{OH})_2$ und die Zahl der Verknüpfungsstellen eine entscheidende Rolle. Außerdem macht sich die Inhomogenität der Proben störend bemerkbar. Bei den Polymerkompositen, die in Lösung hergestellt wurden, spielen dagegen nur zwei Typen von Vernetzungen eine Rolle. Dies sind die Vernetzung von MPTMS-Gruppen untereinander sowie die Bildung von $-\text{Si}-\text{O}-\text{Mg}-\text{O}-\text{Si}-$ Brücken, die durch die Kondensation von MgCl_2 mit Silanolgruppen entstehen. Abbildung 4.74 stellt die Bindungsverhältnisse schematisch dar.

Der Vernetzungsgrad nimmt erwartungsgemäß mit dem MgCl_2 -Gehalt zu. Neben den Kurvenverläufen der Speichernachgiebigkeiten zeigt sich dies in einer Zunahme der Glastemperaturen mit steigendem MgCl_2 -Gehalt.

Ein Vergleich der beiden Verfahren zeigt, daß die Synthese der Polymerkomposite in Lösung

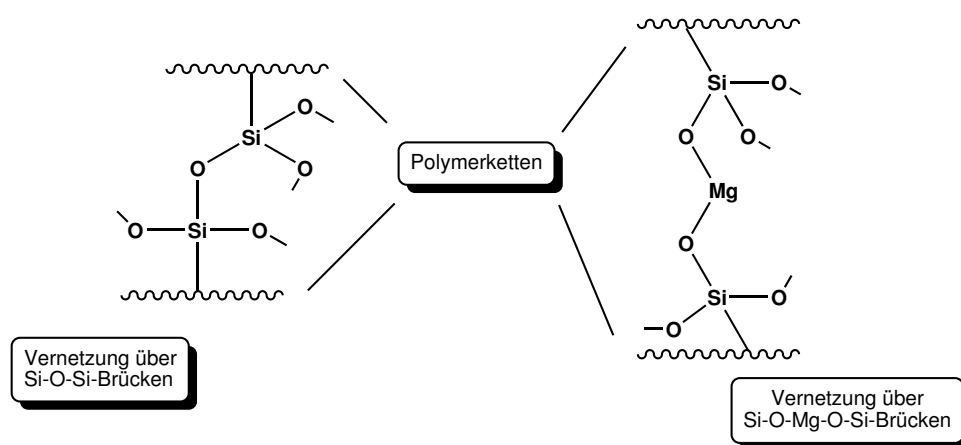


Abbildung 4.74: Möglichkeiten der Quervernetzung innerhalb der Polymerkomposite aus Lösung.

zu homogenen Produkten führt. Der Nachteil dieses Verfahrens ergibt sich aus dem Umstand, daß ein gemeinsames Lösungsmittel für die anorganische Precursor-Verbindung und das Monomer gefunden werden muß. Organische Lösungsmittel wie DMF sind zwar aufgrund ihrer hohen Dielektrizitätskonstante in der Lage viele Salze zu lösen, aber nur in geringen Mengen. Außerdem müssen Entmischungseffekte berücksichtigt werden, wodurch die maximal mögliche Konzentration des anorganischen Precursors zusätzlich eingeschränkt wird.

Die Durchführung der Reaktion in Emulsion bietet den Vorteil, daß selbst große Mengen des anorganischen Precursors gelöst werden können. Wie die Polymerisationen unter neutralen Bedingungen zeigen, bleiben die Emulsionen auch über längere Zeiträume stabil. Mit fortschreitender Hydrolyse und Kondensation kommt es aber auch hier zur Fällung des Polymerkomposits und den beschriebenen Problemen hinsichtlich der Homogenität des Produkts. Trotzdem zeigen die Polymerkomposite, die auf diesem Weg synthetisiert wurden, die besseren Materialeigenschaften, so daß diesem Verfahren gegenüber dem *NaOH*- und *MPTMS*-Verfahren der Vorzug zu geben ist.

Kapitel 5

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Synthesewege zur Herstellung Silikat basierter Polymerkomposite untersucht. Ein Ziel dabei war, organische und anorganische Phase durch den Einsatz funktionalisierter Organoalkoxysilane kovalent miteinander zu verbinden. Zu diesem Zweck wurden verschiedene Synthesestrategien verfolgt, in denen sowohl die fertigen Komponenten (Polymer/Silikat) als auch die entsprechenden Precursor-Verbindungen (Monomer/TEOS, Metallchloride) verwendet wurden.

In Abhängigkeit von dem Syntheseverfahren und den Reaktionsbedingungen wurden Polymerkomposite mit unterschiedlichen Strukturen erhalten. Dabei konnte gezeigt werden, daß die Verwendung von Organoalkoxysilanen wie APTMS oder MPTMS als Kupplungsreagenzien zu kovalenten Polymerkompositen führt. Im einfachsten Fall wurden Komposite erhalten, in denen das Polymer über Silikatbrücken vernetzt ist. Durch den Einsatz anorganischer Precursor wie TEOS war es möglich, größere silikatische Domänen mit amorpher Struktur in Polymere einzuführen. Die Größe dieser Domänen lies sich dabei über den TEOS-Gehalt im Reaktionsansatz steuern.

Ausgehend von organisch funktionalisierten Schichtsilikaten konnten ebenfalls kovalente Polymerkomposite hergestellt werden. Als Schichtsilikate dienten hierfür APTMS funktionalisiertes Montmorillonit und nach dem Sol–Gel-Verfahren hergestellte org./anorg. Hybridmaterialien auf der Basis von APTMS/Mg-, MPTMS/Mg- und MPTMS/Ni-Silikaten. Die Bildung der Polymerkomposite wurde stark durch das Syntheseverfahren beeinflußt. Erfolgte die Umsetzung nach dem *grafting to*-Verfahren, blieb die ursprüngliche Schichtstruktur der Silikatpartikel innerhalb des Polymerkomposits erhalten. Dies ist auf den hohen sterischen Anspruch der Polymerketten zurückzuführen, wodurch eine Interkalation verhindert wurde. Aus diesem Grund konnte die Kupplung des Polymers nur auf der Oberfläche der Silikatpartikel stattfinden.

In Polymerkompositen, die über das *grafting from*-Verfahren hergestellt wurden, sind die Sili-

katpartikel dagegen teilweise von Polymer interkaliert. Dies hängt damit zusammen, daß während der Reaktion Monomer zwischen die Schichten des Silikats diffundiert und dort polymerisiert. Der Anteil an interkaliertem Polymer ist allerdings nur gering, da die Polymerisation bevorzugt an der Oberfläche der Silikatpartikel stattfindet. Die Interkalation von Monomer wird mit fortschreitender Reaktion durch die auf dem Silikat wachsende Polymerschicht behindert, so daß die Partikel nur einer begrenzten Schichtaufweitung unterliegen. Zusätzlich verhindert die Polymerschicht die Delaminierung der Silikatpartikel.

Auch das Reaktionsmedium beeinflußt die Bildung des Polymerkomposits, wie der Vergleich von Umsetzungen in Emulsion und Lösung zeigt. Wird die Synthese in Lösung durchgeführt, entstehen weitreichend vernetzte Produkte, in denen die Silikatpartikel in der Polymermatrix dispergiert sind. Bei der Emulsionspolymerisation entstehen dagegen individuelle Kompositpartikel, die eine *Core-Shell*-Struktur aufweisen.

Die Übertragung des *grafting from*-Verfahrens in ein *in situ*-Verfahren, bei dem Polymerisation und Synthese des Silikats simultan erfolgen, führt zu gänzlich anderen Produkten. Bei der Umsetzung in Emulsion bildet sich aus dem als Precursor verwendeten MgCl_2 und MPTMS nicht die von den org./anorg. Hybriden bekannte Schichtstruktur. Die Bildung der anorganischen Komponente bleibt auf der Stufe des $\text{Mg}(\text{OH})_2$ stehen, welches nanodispers in der polymeren Matrix verteilt ist. Durch die Kondensation mit den MPTMS-Gruppen erfolgt dabei die kovalente Bindung an das Polymer.

Trotz der starken Unterschiede in der Struktur weisen die verschiedenen Polymerkomposite ein ähnliches thermisches Verhalten auf. Im allgemeinen zeigen sie gegenüber den Polymeren eine verbesserte thermische Stabilität, die zum einen auf die eingeschränkte Beweglichkeit der Polymerketten im Komposit und andererseits auf einen Barriere-Effekt durch die Silikatpartikel zurückzuführen ist. Die meisten der hergestellten Komposite zeigen zwei Glasübergänge, von denen der tiefer liegende dem des jeweiligen Polymer entspricht. Dies weist auf die Existenz von zwei verschiedenen Domänen des Polymers hin. Eine, in der das Polymer ungestört von der anorganischen Komponente existiert, und eine, in der das Polymer stark in seiner Beweglichkeit eingeschränkt ist. Diese Behinderung könnte sowohl auf die Fixierung der Polymerketten an den Silikatpartikeln als auch auf den Einschluß im bzw. zwischen den Silikatpartikeln zurückzuführen

ren sein. Ein abweichendes Verhalten zeigen hier die über einfache Silikatbrücken vernetzten Polymerkomposite, die nur einen Glasübergang aufweisen, der über dem des einfachen Polymers liegt. Besitzen die Komposite nur kleine Polymergehalte, fehlt der Glasübergang des Polymers ebenfalls. Der Grund hierfür ist eine unzureichende Länge der Polymerketten im Komposit. Solche Polymerkomposite zeichnen sich durch ein Verhalten aus, das dem der anorganischen Komponente entspricht.

Wie aus den rheologischen Untersuchungen zusammen mit den anderen Ergebnissen hervorgeht, zeigen die Polymerkomposite ein Verhalten, das auf die Kombination der Eigenschaften von organischer und anorganischer Komponente zurückzuführen ist. Die Ausprägung der jeweiligen Eigenschaften wie Elastizität, Festigkeit oder thermische Stabilität wird dabei entscheidend von der Zusammensetzung der Komposite bestimmt. So nehmen polymere Eigenschaften erwartungsgemäß mit dem Polymergehalt zu. Andererseits konnte gezeigt werden, daß unterhalb eines bestimmten Polymergehalts die synergetischen Eigenschaften des Materials verloren gehen und das Verhalten des Kompositmaterials von der anorganischen Komponente dominiert wird. Außerdem hat der Polymergehalt einen großen Einfluß auf die Struktur der Polymerkomposite. Bei hohen Polymergehalten bildet das Polymer eine kontinuierliche Matrix, in der die anorganische Komponente dispergiert ist. Sinkt der Polymergehalt dagegen unter einen kritischen Wert, ist dies nicht mehr möglich und es werden mit Polymer beschichtete Partikel erhalten.

Die Ergebnisse zeigen, daß die Reaktionsbedingungen einen starken Einfluß auf die Synthese der Polymerkomposite haben. Gerade bei heterogenen Reaktionsbedingungen gewinnen Diffusionsprozesse an Bedeutung. Selbst bei anfänglich homogenen Bedingungen wechselt die Reaktion spätestens bei fortschreitender Vernetzung zu einem heterogenen Mechanismus. Daher muß auch der Einfluß der Ad- und Absorption von Edukten und Additiven berücksichtigt werden. Eine entscheidende Rolle nehmen dabei die als Kupplungsreagenzien eingesetzten Organoalkoxysilane ein, die aufgrund ihrer Amphiphilie bei den in Emulsion durchgeführten Versuchen als Coemulgator fungieren und so die Strukturbildung beeinflussen können. Zusätzlich bestimmen sie über ihre Reaktivität die Vernetzungsgeschwindigkeit und damit den Wechsel von homogenen zu heterogenen Bedingungen. Am Beispiel der Umsetzung von MSA-Copolymeren mit APTMS in Gegenwart von TEOS konnte demonstriert werden, daß eine zu hohe Reaktivität des Silans zur

schnellen Vernetzung des Polymers führt und die parallele Kondensation mit dem anorganischen Precursor nicht mehr stattfindet.

Abschließend läßt sich feststellen, daß die Herstellung kovalenter Polymerkomposite von einer großen Zahl von Parametern abhängt, wobei die häufig starken Unterschiede in der Polarität der eingesetzten Edukte präparative Probleme aufwerfen. Auf der anderen Seite birgt gerade die Vielzahl an Parametern, über die sich die Reaktionen steuern lassen, das Potential, Polymerkomposite verschiedenster Strukturen und Eigenschaften herzustellen. Damit eröffnet sich der Zugang zu neuen, maßgeschneiderten Materialien mit außergewöhnlichen Eigenschaften.

Anhang

A.1 Herstellung organisch funktionalisierter Silikate

Tabelle A.1: Modifikation von Montmorillonit mit 3-(Aminopropyl)trimethoxysilan. Die angegebenen Lösungsmittelgemische besitzen in allen Fällen eine Zusammensetzung von organischer Phase zu Wasser von 2:1. Ansatzverhältnis APTMS:MMT = $29 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$.

Probe	NH ₂ -Gehalt	org. Anteil	Zeit	Temperatur	pH	Lösungsmittel
	mmol/g	Gew.-%	h	°C		
MMT-0	0,00	0	–	–		
MMT-1	2,06	10	4	50	neutral	Aceton/Wasser
MMT-2	2,51	11	4	50	sauer	Aceton/Wasser
MMT-3	1,52	6	4	50	basisch	Aceton/Wasser
MMT-4	0,62	3	4	50	neutral	Aceton
MMT-5	2,22	–	4	50	sauer	Aceton
MMT-6	0,46	2	4	50	basisch	Aceton
MMT-7	5,95	25	4	50	neutral	THF/Wasser
MMT-8	5,57	23	4	50	sauer	THF/Wasser
MMT-9	5,50	22	4	50	basisch	THF/Wasser
<i>Ampullenversuche</i>						
MMT-27	1,36	7	5	120	neutral	APTMS
MMT-28	1,80	8	5	120	sauer	APTMS
MMT-29	1,03	5	5	120	basisch	APTMS

Tabelle A.2: Ansatzgrößen für die Synthese der Mg/APTMS-Hybride.

Probe	MgCl ₂ · 6H ₂ O	MPTMS	Methanol	Wasser (dest.)	NaOH
	mmol	mmol	mL	mL	mL
Mg-A1	52,0	69,0	37,6	300	500,0 ¹⁾
Mg-A2	104,8	143,2	76,0	300	500,0 ²⁾
Mg-A3	8,0	16,0	50,0	200	16,0 ³⁾
Mg-A4	34,4	45,8	25,0	100	68,8 ³⁾
Mg-A5	34,4	45,8	25,0	100	68,8 ³⁾

Konzentrationen der NaOH: ¹⁾ 0,1N, ²⁾ 0,2N und ³⁾ 1N.

Tabelle A.3: Ansatzgrößen für die Synthese der Mg/MPTMS-Hybride.

Probe	MgCl ₂ · 6H ₂ O	MPTMS	Methanol	Wasser (dest.)	NaOH ¹⁾
	mmol	mmol	mL	mL	mL
MgM1	8,3	11,0	50,0	200,0	16,5
MgM2	16,5	22,0	50,0	200,0	50,0
MgM3	16,5	22,0	100,0	200,0	33,0
MgM4	24,8	33,0	150,0	600,0	49,5
MgM5	6,2	8,3	150,0	37,5	12,4
MgM6	49,6	66,0	1200,0	300,0	99,2
MgM7	49,6	66,0	1200,0	200,0	198,4
MgM8	49,6	66,0	1200,0	200,0	198,4
MgM9	6,3	8,4	150,0	25,0	25,0
MgM10	49,6	66,0	1200,0	200,0	200,0
MgM11	49,6	66,0	1200,0	200,0	198,4
MgM12	49,7	66,0	1200,0	200,0	200,0
MgM13	12,6	16,8	125,0	25,0	50,0
MgM14	49,6	66,0	1200,0	200,0	200,0
MgM15	49,6	66,0	1200,0	200,0	200,0

¹⁾ Konzentrationen der NaOH: Mg-M1 bis Mg-M6: 1N, Mg-M7 bis Mg-M15: 0,5N.

Tabelle A.4: Ansatzgrößen für die Synthese der MPTMS-Hybride mit Ni, Cu und Mn.

Probe	Metallsalz	MeX	MPTMS	Methanol	Wasser (dest.)	NaOH
	MeX	mmol	mmol	mL	mL	mL
Ni-M1	NiCl ₂ · 6H ₂ O	6,2	8,2	150,0	37,5	12,4 ¹⁾
Ni-M2	NiCl ₂ · 6H ₂ O	49,7	66,0	1200,0	200,0	200,0 ²⁾
Ni-M3	NiCl ₂ · 6H ₂ O	12,6	16,8	125,0	25,0	50,0 ²⁾
Cu-M1	CuSO ₄ · 5H ₂ O	6,2	8,2	100,0	87,5	12,4 ¹⁾
Mn-M1	MnCl ₂ · 4H ₂ O	6,2	8,2	150,0	40,0	12,4 ¹⁾

Konzentrationen der NaOH: ¹⁾ 1N, ²⁾ 0,5N.

A.1.1 Nachweis der funktionellen Gruppen

Derivatisierung der Aminogruppe in Mg/APTMS-Hybriden

Um die Reaktivität der Aminogruppe zu prüfen, wurde versucht, sie mit Hilfe einer modifizierten *Schotten-Baumann*-Reaktion in ein Säureamid zu überführen. Hierzu wurden 0,23 g eines Mg/APTMS-Hybrids und 0,5 g p-Nitrobenzoesäurechlorid jeweils in einer kleinen Menge THF suspendiert (Mg/APTMS-Hybrid) bzw. gelöst und anschließend zusammengegeben. Die Verhältnisse waren so gewählt, daß das Säurechlorid im Vergleich zu den Aminogruppen im 1,5-fachen Überschuß vorlag. Dann wurde das Gemisch unter Rühren langsam mit 5N NaOH neutralisiert. Es wurde zwei weitere Tage bei Raumtemperatur gerührt und abschließend für 6 h auf 50°C erwärmt. Das Produkt wurde über eine Zentrifuge vom Lösungsmittel getrennt. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt im Soxhlett-Extraktor 6 h mit THF extrahiert. Die Trocknung erfolgte bei 50°C im Vakuum.

A.2 Herstellung der Polymerkomposite

Tabelle A.5: Modifikation von MSA-Copolymeren mit APTMS.

Probe	Copolymer	MSA/Gehalt	Polymerkonz.	MSA/APTMS	Zeit
		Gew.-%	Gew.-%		min
OPV-11	S/MSA	16	2	1:1	30
OPV-12	S/MSA	16	4	1:1	30
OPV-13	S/MSA	16	2	1:0,5	30
OPV-14	S/MSA	16	2	1:0,1	30
OPV-15	S/MSA	49	2	1:0,1	–
OPV-16	S/MSA	16	5	1:0,1	30
OPV-17	S/MSA	24	2	1:0,1	5
OPV-18	MMA/MSA	24	2	1:0,1	10
OPV-24	S/MSA	32	5	1:0,05	30
OPV-25	MMA/MSA	24	5	1:0,06	30
OPV-26	S/MSA	49	5	1:0,03	30
OPV-27	S/MSA	24	5	1:0,06	30
OPV-28	MMA/MSA	5	2	1:1	20
OPV-33	S/MSA	14	2	1:1	30

Tabelle A.6: Herstellung von Polymerkompositen auf der Basis von MPTMS-Hybriden.

Probe	Polymerisation	Hybrid	Initiierung	Monomer	Temp.	Zeit
					°C	Stunden
OPV-90	Emulsion	Mg/MPTMS	KPS	BuA	70	5
OPV-91	Emulsion	Ni/MPTMS	KPS	BuA	70	5
OPV-92	Emulsion	Mg/MPTMS	KPS	BuMA	70	5
OPV-93	Emulsion	Ni/MPTMS	KPS	BuMA	70	5
OPV-94	Emulsion	Mg/MPTMS	KPS	Styrol	70	5
OPV-95	Emulsion	Ni/MPTMS	KPS	Styrol	70	5
OPV-118	Lösung	Mg/MPTMS	AIBN	BuMA	70	3
OPV-121	Emulsion	Mg/MPTMS	Ultraschall	BuMA		1
OPV-122	Emulsion	Mg/MPTMS	Ultraschall	BuA		1
OPV-210	Emulsion	Mg/MPTMS	Ultraschall	Styrol		1

A.2.1 *In situ*-Synthesen

Die Polymerisationen wurden in Emulsion und Lösung durchgeführt.

Für die Emulsionspolymerisation wurden folgende feste Ansatzverhältnisse gewählt:

Gesamtmonomerkonzentration :	5 Gew.-%
Comonomer :	MPTMS
Initiator :	KPS
Initiatorkonzentration :	0,08 Gew.-%
SDS-Konzentration :	1 Gew.-%
$n(\text{NaOH})$:	$2n(\text{MgCl}_2)$

Tabelle A.7: Ansätze und Ergebnisse aus TGA und DSC für die *in situ*-Synthese von Styrol/Mg/Si-Polymerkompositen über eine Emulsionspolymerisation.

Probe/Fraktion	Ansatzverhältnis ¹⁾	Verfahrensweise	Rückstand ²⁾	Glasübergänge
			Gew.-%	°C
OPV-136/1	90/10//2	NaOH-Verfahren	7	113
OPV-136/2	90/10//2	NaOH-Verfahren	18	111
OPV-137/1	80/20//2	NaOH-Verfahren	6	109
OPV-137/2	80/20//2	NaOH-Verfahren	32	–
OPV-138/1	90/10//4	NaOH-Verfahren	12	113
OPV-138/2	90/10//4	NaOH-Verfahren	26	119
OPV-139/1	80/20//4	NaOH-Verfahren	97	–
OPV-139/2	80/20//4	NaOH-Verfahren	37	107
OPV-140/1	90/10//2	MPTMS-Verfahren	17	111
OPV-140/2	90/10//2	MPTMS-Verfahren	56	–
OPV-141/1	80/20//2	MPTMS-Verfahren	24	109
OPV-141/2	80/20//2	MPTMS-Verfahren	58	–
OPV-142/1	90/10//4	MPTMS-Verfahren	15	113
OPV-142/2	90/10//4	MPTMS-Verfahren	59	–
OPV-143/1	80/20//4	MPTMS-Verfahren	16	113
OPV-143/2	80/20//4	MPTMS-Verfahren	54	–
OPV-200	90/10//2	NaOH-Zugabe am Ende		
OPV-201	80/20//2	NaOH-Zugabe am Ende		
OPV-202	90/10//4	NaOH-Zugabe am Ende		
OPV-203	80/20//4	NaOH-Zugabe am Ende		

¹⁾ Styrol/MPTMS/MgCl₂, ²⁾ Bestimmung aus TGA

Tabelle A.8: Ansätze und Ergebnisse aus TGA und DSC für die *in situ*-Synthese von BuMA/Mg/Si-Polymerkompositen über eine Emulsionspolymerisation.

Probe/Fraktion	Ansatzverhältnis ¹⁾	Verfahrensweise	Rückstand ²⁾	Glasübergänge
			Gew.-%	°C
OPV-144/1	90/10//2	NaOH-Verfahren	3	49
OPV-144/2	90/10//2	NaOH-Verfahren	19	–
OPV-145/1	90/10//2	MPTMS-Verfahren	7	41
OPV-145/2	90/10//2	MPTMS-Verfahren	53	–
OPV-146/1	80/20//2	NaOH-Verfahren	7	39
OPV-146/2	80/20//2	NaOH-Verfahren	21	–
OPV-147/1	80/20//2	MPTMS-Verfahren	12	37
OPV-147/2	80/20//2	MPTMS-Verfahren	50	–
OPV-148/1	90/10//4	NaOH-Verfahren	3	39
OPV-148/2	90/10//4	NaOH-Verfahren	20	–
OPV-149/1	90/10//4	MPTMS-Verfahren	7	37
OPV-149/2	90/10//4	MPTMS-Verfahren	52	–
OPV-150/1	80/20//4	NaOH-Verfahren	1	42
OPV-150/2	80/20//4	NaOH-Verfahren	30	–
OPV-151/1	80/20//4	MPTMS-Verfahren	11	42
OPV-151/2	80/20//4	MPTMS-Verfahren	50	42
OPV-156	90/10//2	NaOH-Zugabe am Ende	8	47
OPV-157	80/20//2	NaOH-Zugabe am Ende	17	–
OPV-204	90/10//4	NaOH-Zugabe am Ende		
OPV-205	80/20//4	NaOH-Zugabe am Ende		

¹⁾ BuMA/MPTMS/MgCl₂, ²⁾ Bestimmung aus TGA

Tabelle A.9: Ansätze und Ergebnisse aus TGA und DSC für die *in situ*-Synthese von BuA/Mg/Si-Polymerkompositen über eine Emulsionspolymerisation.

Probe/Fraktion	Ansatzverhältnis ¹⁾	Verfahrensweise	Rückstand ²⁾	Glasübergänge
			Gew.-%	°C
OPV-187/1	90/10//2	NaOH-Verfahren	16	–29
OPV-187/2	90/10//2	NaOH-Verfahren	19	–29
OPV-188/1	90/10//2	MPTMS-Verfahren	16	–38
OPV-188/2	90/10//2	MPTMS-Verfahren	22	–39
OPV-189/1	80/20//2	NaOH-Verfahren	26	–26
OPV-189/2	80/20//2	NaOH-Verfahren	28	–29
OPV-190/1	80/20//2	MPTMS-Verfahren	29	–37
OPV-190/2	80/20//2	MPTMS-Verfahren	30	–41

¹⁾ BuA/MPTMS/MgCl₂, ²⁾ Bestimmung aus TGA

Tabelle A.9: Fortsetzung.

Probe/Fraktion	Ansatzverhältnis ¹⁾	Verfahrensweise	Rückstand ²⁾	Glasübergänge
			Gew.-%	°C
OPV-191/1	90/10//4	NaOH-Verfahren	40	−41/215
OPV-191/2	90/10//4	NaOH-Verfahren	15	−37
OPV-192/1	90/10//4	MPTMS-Verfahren	16	−37/214
OPV-192/2	90/10//4	MPTMS-Verfahren	27	−37/211
OPV-193/1	80/20//4	NaOH-Verfahren	19	−21
OPV-193/2	80/20//4	NaOH-Verfahren	30	−22
OPV-194/1	80/20//4	MPTMS-Verfahren	21	−38
OPV-194/2	80/20//4	MPTMS-Verfahren	50	–
OPV-195	90/10//2	NaOH-Zugabe am Ende	15	−26
OPV-196	80/20//2	NaOH-Zugabe am Ende	21	–
OPV-197	90/10//4	NaOH-Zugabe am Ende	42	–
OPV-198	80/20//4	NaOH-Zugabe am Ende	32	−30

¹⁾ BuA/MPTMS//MgCl₂ ²⁾ Bestimmung aus TGA

Tabelle A.10: Ansätze für die *in situ*-Synthese von St/Mg/Si-Polymerkompositen über eine Lösungspolymerisation. Ansatzverhältnis St/MPTMS/MgCl₂: 90/10//2.

Lösungsmittel			Initiator		
DMF			AIBN		
Temp			Initiatorkonz.		
60°C			1 mol%		
Probe	Monomerkonz.	Zeit	Probe	Monomerkonz.	Zeit
	mol/L	min		mol/L	min
OPV-163	4	190	OPV-165/1	1	60
OPV-164/1	2	60	OPV-165/2	1	120
OPV-164/2	2	120	OPV-165/3	1	240
OPV-164/3	2	240	OPV-165/4	1	360
OPV-164/4	2	360	OPV-176/1	2	90
			OPV-176/2	2	120

A.3 Synthesen der Vergleichspolymere

In den folgenden Tabellen sind die Reaktionsansätze von Homo- und Copolymeren zusammengefaßt, die zum Vergleich mit den Polymerkompositen herangezogen wurden.

Tabelle A.11: Synthese von MMA/MSA-Copolymeren in Lösung.

Lösungsmittel	Dioxan	Monomerkonz.	$4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	
Initiator	AIBN	Temperatur	60°C	
Initiatorkonz.	1 mol%	Zeit	6 Stunden	
Probe	Monomere	Monomerverhältnis		T_G
		Ansatz	Polymer	$^\circ\text{C}$
OPTP-18	MMA/MSA	63/37	76/24	132
OPTP-29	MMA/MSA	90/10	95/5	127
OPTP-30	MMA/MSA	80/20	91/9	127

Tabelle A.12: Synthese von S/HEMA-Copolymeren in Masse.

Initiator	AIBN	Temperatur	60°C		
Initiatorkonz.	5 mmol · L ⁻¹				
Probe	Monomere	Zeit	Monomerverhältnis		T _G
		min	Ansatz	Polymer	°C
OPTP-40	S/HEMA	150	70/30	54/46	105
OPTP-41	S/HEMA	120	60/40	47/53	105
OPTP-42	S/HEMA	300	80/20	64/36	105
OPTP-43	S/HEMA	360	90/10	76/24	105

Tabelle A.13: Synthese der Emulsionspolymere von BuA, BuMA und Styrol und der entsprechenden MPTMS-Copolymere.

Wasser	85g	SDS (20 %)	5g
Monomer	5g	Temperatur	70°C
Initiator (KPS)	80mg	Zeit	4 Stunden
Probe	Monomere	Monomerverhältnis	Behandlung ¹⁾
OPTP-49	BuA	–	–
OPTP-50	BuMA	–	–
OPTP-51	Styrol	–	–
OPTP-60/1	BuMA/MPTMS	90/10	
OPTP-60/2	BuMA/MPTMS	90/10	NaOH
OPTP-61/1	BuMA/MPTMS	80/20	
OPTP-61/2	BuMA/MPTMS	80/20	NaOH
OPTP-66/1	BuA/MPTMS	90/10	
OPTP-66/2	BuA/MPTMS	90/10	NaOH
OPTP-67/1	BuA/MPTMS	80/20	
OPTP-67/2	BuA/MPTMS	80/20	NaOH
OPTP-68/1	S/MPTMS	90/10	
OPTP-68/2	S/MPTMS	90/10	NaOH
OPTP-69/1	S/MPTMS	80/20	
OPTP-69/2	S/MPTMS	80/20	NaOH

¹⁾ NaOH: Zugabe einer auf den MPTMS-Gehalt bezogenen äquimolaren Menge NaOH am Ende der Reaktion.

Bibliographie

- [1] K. E. Gonsalves, L. Merhari, H. Wu, und Y. Hu. *Adv. Mater.*, **13**, 703–714 (2001).
- [2] Y. Wei, D. Jin, G. Wei, D. Yang, und J. Xu. *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 1689–1699 (1998).
- [3] T. Miyazaki, C. Ohtsuki, Y. Akioka, und M. Tanihara. *J. Mater. Sci.: Mater Med.*, **14**, 569–574 (2003).
- [4] D. H. Kohn und P. Ducheyne. Materials for Bone and Joint Replacement. In R. W. Cahn, P. Haasen, und E. J. Kramer (Hrg.), *Materials Science and Technology*, Bd. 14 aus *Medical and Dental Materials*, Kap.: 2. VCH, Weinheim, 1992.
- [5] D. C. Watts. Dental Restorative Materials. In R. W. Cahn, P. Haasen, und E. J. Kramer (Hrg.), *Materials Science and Technology*, Bd. 14 aus *Medical and Dental Materials*, Kap.: 6. VCH, Weinheim, 1992.
- [6] J.-L. Zhao, T. Fu, Y. Han, und K.-W. Xu. *Mater. Lett.*, **58**, 163–168 (2003).
- [7] I. Homma, S. Nomura, und H. Nakajima. *J. Membrane Sci.*, **185**, 83–94 (2001).
- [8] M. Aparicio und A. Durán. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **31**, 103–107 (2004).
- [9] A. Kasseh, J. Chaouki, und E. Ennajimi. WO Patent: 2004041915, (2004).
- [10] J. E. O’Gara, J. Ding, und D. Walsh. WO Patent: 2004105910, (2004).
- [11] F. Auer, J. Harenburg, und C. Roth. *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.*, **32**, 767–773 (2001).
- [12] F. Bauer, H.-J. Glasel, U. Decker, H. Ernst, A. Freyer, E. Hartmann, V. Sauerland, und R. Mehnert. *Prog. Org. Coat.*, **47**, 147–153 (2003).
- [13] W. Stöber und A. Fink. *J. Coll. Interf. Sci.*, **26**, 62–69 (1968).

- [14] L. L. Hench und J. K. West. *Chem. Rev.*, **90**, 33–72 (1990).
- [15] H. K. Schmidt. *Chemie in unserer Zeit*, **35**, 176–184 (2001).
- [16] A. F. Holleman und E. Wiberg. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. de Gruyter, Berlin, 91.–100. Aufl., 1985.
- [17] C. H. Hamann und W. Vielstich. *Elektrochemie I – Leitfähigkeit, Potentiale, Phasengrenzen*. VCH, Weinheim, 2., überarb. Aufl., 1985.
- [18] G. Wedler. *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. VCH, Weinheim, 3., durchges. Aufl., 1987.
- [19] H. Schmidt. *Macromol. Symp.*, **159**, 43–55 (2000).
- [20] P. Eaton, P. Holmes, und J. Yarwood. *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 2016–2026 (2001).
- [21] T. W. Zerda und G. Hoang. *J. Non-Cryst. Sol.*, **109**, 9–17 (1989).
- [22] J. . Harreld, T. Ebina, N. Tsubo, und G. Stucky. *J. Non-cyst. solids*, **298**, 241–251 (2002).
- [23] H.-G. Elias. *Makromoleküle*, Bd. 2: Technologie – Rohstoffe, Industrielle Synthesen, Polymere, Anwendungen. Hüthig & Wepf, Heidelberg, 5., völlig Neubearb. Aufl., 1992.
- [24] G. Kickelbick. *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 83–114 (2003).
- [25] P. Judeinstein und C. Sanchez. *J. Mater. Chem.*, **6**, 511–525 (1996).
- [26] J. Méndez-Vivar, P. Bosch, V. H. Lara, und R. Mendoza-Serna. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **25**, 249–254 (2002).
- [27] T. Saegusa. *Pure Appl. Chem.*, **67**, 1965–1970 (1995).
- [28] J. Jang und H. Park. *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 1817–1823 (2002).
- [29] T. Saegusa. *Macromol. Symp.*, **98**, 719–729 (1995).
- [30] T. Saegusa und Y. Chujo. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **64**, 1–9 (1992).

- [31] G. Havet und A. I. Isayev. *Rheol. acta*, **42**, 47–55 (2003).
- [32] T. Saegusa. *Polym. Prep. Div. Polym. Chem.*, **34**, 804–805 (1993).
- [33] Y. Gao, N. R. Choudhury, N. Dutta, J. Matisons, M. Reading, und L. Delmotte. *Chem. Mater.*, **13**, 3644–3652 (2001).
- [34] A. A. Lambert III, K. A. Mauritz, und D. A. Schiraldi. *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 1749–1761 (2002).
- [35] N.-H. Park, J.-W. Lee, und K.-D. Suh. *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 2327–2334 (2002).
- [36] D. G. Shchukin, G. B. Sukhorikov, und H. Möhwald. *Angew. Chem.*, **115**, 4610–4613 (2003).
- [37] S. Spange. *Angew. Chem.*, **115**, 4568–4570 (2003).
- [38] F. Caruso. *Adv. Mater.*, **13**, 11–22 (2001).
- [39] C. H. M. Hofman-Caris. *New. J. Chem.*, **18**, 1087–1096 (1994).
- [40] H. Xia, C. Zhang, und Q. Wang. *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 1130–1139 (2001).
- [41] Q. Wang, H. Xia, und C. Zhang. *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 1478–1488 (2001).
- [42] Y. Deng, W. Yang, C. Wang, und S. Fu. *Adv. Mater.*, **15**, 1729–1732 (2003).
- [43] J. Yu, J. Yu, Z.-X. Guo, und Y.-F. Gao. *Macromol. Rapid Comm.*, **22**, 1261–1264 (2001).
- [44] K. Koh, K. Ohno, Y. Tsujii, und T. Fukuda. *Angew. Chem.*, **115**, 4326–4329 (2003).
- [45] M. Wang, H.-Z. Chen, und S.-L. Yang. *J. Photochem. Photobiol., A Chem.*, **88**, 183–186 (1995).
- [46] R. V. Rao und M. H. Shridhar. *Mater. Chem. Phys.*, **76**, 171–180 (2002).
- [47] S. Venkatachalam und V. N. Krishnamurthy. *Ind. J. Chem.*, **33A**, 506–523 (1994).

- [48] M. Kimura, K. Wada, Y. Iwashima, K. Ohta, K. Hanabusa, H. Shirai, und N. Kobayashi. *Chem. Comm.*, S. 2504–2505 (2003).
- [49] D. Bikiaris, P. Matzinos, A. Larena, V. Flaris, und C. Panayiotou. *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 701–709 (2001).
- [50] D. Bikiaris, P. Matzinos, J. Prinos, V. Flaris, A. Larena, und C. Panayiotou. *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 2877–2888 (2001).
- [51] Q. Lin, X. Zhou, G. Dai, und Y. Bi. *J. Appl. Polym. Sci.*, **85**, 536–544 (2002).
- [52] N. Fery, R. Laible, und K. Hamann. *Angew. Makromol. Chem.*, **34**, 81–109 (1973).
- [53] X. Chen und S. P. Armes. *Adv. Mater.*, **15**, 1558–1562 (2003).
- [54] N. Tsubokawa, A. Kogure, K. Maruyama, Y. Sone, und M. Shimomura. *Polym. J.*, **22**, 827–833 (1990).
- [55] S. Edmondson, V. L. Osborne, und W. T. S. Huck. *Chem. Soc. Rev.*, **33**, 14–22 (2004).
- [56] G. Carrot, S. Diamanti, M. Manuszak, B. Charleux, und J.-P. Vairon. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **39**, 4294–4301 (2001).
- [57] E. Bourgeat-Lami und J. Lang. *J. Coll. Interf. Sci.*, **197**, 293–308 (1998).
- [58] Z. Pu und J. E. Mark. *Chem. Mater.*, **9**, 2442–2447 (1997).
- [59] E. Bourgeat-Lami und J. Lang. *Macromol. Symp.*, **151**, 377–385 (2000).
- [60] S. Gu, T. Shiratori, und M. Konno. *Coll. Polym. Sci.*, **281**, 1076–1081 (2003).
- [61] S. Chalaye, E. Bourgeat-Lami, J.-L. Putaux, und J. Lang. *Macromol. Symp.*, **169**, 89–96 (2001).
- [62] Y. Li, J. Yu, und Z.-X. Guo. *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 827–834 (2002).
- [63] J. Rong, H. Li, Z. Jing, X. Hong, und M. Sheng. *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 1829–1837 (2001).

- [64] J. Rong, Z. Jing, H. Li, und M. Sheng. *Macromol. Rapid Comm.*, **22**, 329–334 (2001).
- [65] G. Kickelbick und U. Schubert. *Monatshefte Chem.*, **132**, 13–30 (2001).
- [66] M. Brand, A. Frings, P. Jenkner, R. Lehnert, H. J. Metternich, J. Monkiewicz, und J. Schram. *Z. Naturforsch.*, **54 b**, 155–164 (1999).
- [67] P. Hajji, L. David, J. F. Gerard, J. P. Pascault, und G. Vigier. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **37**, 3172–3187 (1999).
- [68] R. D. Maggio, L. Fambri, und R. Campostrini. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **26**, 339–344 (2003).
- [69] L.-H. Lee und W.-C. Chen. *Chem. Mater.*, **13**, 1137–1142 (2001).
- [70] M. Avella, M. E. Errico, S. Martelli, und E. Martuscelli. *Appl. Organomet. Chem.*, **15**, 435–439 (2001).
- [71] S.-I. Hirano, T. Yugo, W. Sakamoto, S. Yamada, T. Nakamura, T. Yamamoto, H. Ukai, K. Banno, T. Nakafuko, und Y. Ando. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **26**, 35–41 (2003).
- [72] J.-W. Kim, J.-W. Shim, J.-H. Bae, S.-H. Han, H.-K. Kim, I.-S. Chang, H.-H. Kang, und K.-D. Suh. *Coll. Polym. Sci.*, **280**, 584–588 (2002).
- [73] Y. M. Cao, J. Sun, und D. H. Yu. *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 70–77 (2002).
- [74] Y. Tong, Y. Li, J. Liu, und M. Ding. *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 1810–1816 (2002).
- [75] K. Mai, Z. Li, Y. Qiu, und H. Zeng. *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 2850–2857 (2002).
- [76] K. Mai, Z. Li, Y. Qiu, und H. Zeng. *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 110–120 (2002).
- [77] T. Mizutani, Y. Fukushima, A. Okada, und O. Kamigaito. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 2094–2098 (1990).
- [78] S. S. Ray und M. Okamoto. *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 1539–1641 (2003).

- [79] N. N. Greenwood und A. Earnshaw. *Chemie der Elemente*. VCH, Weinheim, 1. korr. Nachdr. d. 1. Aufl., 1990.
- [80] M. Biswas und S. S. Ray. Recent Progress in Synthesis and Evaluation of Polymer–Montmorillonite Nanocomposites. In *New Polymerization Techniques and Synthetic Methodologies*, Bd. 155 aus *Advances in Polymer Science*, S. 167–234. Springer Verlag, 2001.
- [81] J. Falbe, M. Regniz. *Römp – Chemielexikon*, Bd. A-Z. Thieme-Verlag, Stuttgart, 9. Aufl., 1989–1992.
- [82] E. Manias, A. Touny, L. Wu, B. Lu, K. Strawhecker, J. W. Gilman, und T. C. Chung. *Polym. Mater.: Sci. Eng.*, **82**, 282–283 (2000).
- [83] H. Zheng, Y. Zhang, Z. Peng, und Y. Zhang. *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 638–646 (2004).
- [84] S.-Y. Gu, J. Ren, und Q.-F. Wang. *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 2427–2434 (2004).
- [85] S. S. Ray und M. Okamoto. *Macromol. Mater. Eng.*, **288**, 936–644 (2003).
- [86] N. Hasegawa, H. Okamoto, und A. Usuki. *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 758–764 (2004).
- [87] J.-M. Yeh, S.-J. Liou, C.-G. Lin, Y.-P. Chang, Y.-H. Yu, und C.-F. Cheng. *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 1970–1976 (2004).
- [88] N. Hasegawa und A. Usuki. *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 464–470 (2004).
- [89] A. Usuki, M. Kato, A. Okada, und T. Kurauchi. *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 137–139 (1997).
- [90] J. Fan, S. Liu, G. Chen, und Z. Qi. *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 66–69 (2002).
- [91] J. M. Hwu, G. J. Jiang, Z. M. Gao, W. Xie, und W. P. Pan. *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 1702–1710 (2002).
- [92] W.-B. Xu, S.-P. Bao, und P.-S. He. *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 842–849 (2002).
- [93] C.-C. Li, D. Zhang, und Z.-Y. Li. *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 1716–1720 (2002).
- [94] J.-H. Chang, D.-K. Park, und K. J. Ihn. *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 2294–2301 (2002).

- [95] C.-R. Tseng, J.-Y. Wu, H.-Y. Lee, und F.-C. Chang. *J. Appl. Polym. Sci.*, **85**, 1370–1377 (2002).
- [96] J.-C. Huang, Z.-K. Zhu, X.-D. Ma, X.-F. Qian, und J. Yin. *J. Mater. Sci.*, **36**, 871–877 (2001).
- [97] M. J. Solomon, A. S. Almusallam, K. F. Seefeldt, A. Somwangthanaroj, und P. Varadan. *Macromolecules*, **34**, 1864–1872 (2001).
- [98] D. J. Suh und O. O. Park. *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 2143–2147 (2002).
- [99] A. Korakianiti, V. Papaefthimiou, T. Daflou, S. Kennou, und V. G. Gregoriou. *Macromol. Symp.*, **205**, 71–84 (2004).
- [100] J. Li, C. Zhou, G. Wang, und D. Zhao. *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 3609–3617 (2003).
- [101] Y. Tang, Y. Hu, S. Wang, Z. Gui, Z. Chen, und W. Fan. *Polym. Adv. Technol.*, **14**, 733–737 (2003).
- [102] P. Svoboda, C. Zeng, H. Wang, L. J. Lee, und D. L. Tomasko. *J. Appl. Polym. Sci.*, **85**, 1562–1570 (2002).
- [103] S. J. Ahmadi, Y. D. Huang, und W. Li. *J. Mater. Sci.*, **39**, 1919–1925 (2004).
- [104] M. Biswas und S. S. Ray. *Polymer*, **39**, 6423–6428 (1998).
- [105] S. S. Ray und M. Biswas. *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 2971–2976 (1999).
- [106] J. Ma, S. Zhang, Z. Qi, G. Li, und Y. Hu. *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 1978–1985 (2002).
- [107] T. Sun und J. M. Garés. *Adv. Mater.*, **14**, 128–130 (2002).
- [108] I.-J. Chin, T. Thurn-Albrecht, H.-C. Kim, T. P. Russell, und J. Wang. *Polymer*, **42**, 5947–5952 (2001).
- [109] Z. Chen und K. Gong. *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 1499–1503 (2002).

- [110] A. Gultek, T. Seckin, Y. Onal, und M. G. Icduygu. *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 512–519 (2001).
- [111] T. Seçkin, Y. Önal, Ö. Yeşilda, und A. Gültek. *J. Mater. Sci.*, **32**, 5993–5999 (1997).
- [112] Y. Fukushima und M. Tani. *J. Chem. Soc., Chem Commun.*, S. 241–242 (1995).
- [113] Y. Fukushima und M. Tani. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 3667–3671 (1996).
- [114] M. G. da Fonseca und C. Airoidi. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, S. 3687–3692 (1999).
- [115] M. D. Alba, A. I. Becerro, M. A. Castro, und A. C. Perdigon. *Chem. Commun.*, S. 37–38 (2000).
- [116] M. G. da Fonesca, C. R. Silva, J. S. Barone, und C. Airoidi. *J. Mater. Chem.*, **10**, 789–795 (2000).
- [117] M. G. da Fonesca, C. R. Silva, und C. Airoidi. *Langmuir*, **15**, 5048–5055 (1999).
- [118] M. G. da Fonesca, J. S. Barone, und C. Airoidi. *Clays Clay Miner.*, **48**, 638–647 (2000).
- [119] Y.-S. Hong und S. Kim. *Bull. Korean CHem. Soc.*, **18**, 236–238 (1997).
- [120] M. G. da Fonesca und C. Airoidi. *Thermochim. acta*, **359**, 1–9 (2000).
- [121] M. G. da Fonesca und C. Airoidi. *J. Mater. Chem.*, **10**, 1457–1463 (2000).
- [122] J. D. Ferry. *Viscoelastic Properties of Polymers*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 2. Aufl., 1970.
- [123] W.-M. Kulicke. *Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen*. Hüthig & Wepf, Heidelberg, 1. Aufl., 1986.
- [124] R. S. Lenk. *Rheologie der Kunststoffe*. Carl Hanser Verlag, München, 1. Aufl., 1971.
- [125] J. Furukawa. Physical chemistry of Polymer Rheology. In F. P. Schäfer, W. Zinth, und J. P. Toennies (Hrg.), *Chemical Physics*, Bd. 72. Springer, Heidelberg, 2003.

- [126] H. A. Barnes, J. F. Hutton, und K. Walters. An Introduction to Rheology. In *Rheology Series*, Bd. 3. Elsevier, Amsterdam, 1989.
- [127] W. W. Graessley. The Entanglement Concept in Polymer Rheology. In *Advances in Polymer Science*, Bd. 16. Springer, Heidelberg, 1974.
- [128] T. Metzger. *Ein kleiner Rheologiekurs Teil 2: Oszillation*. Physica Meßtechnik GmbH, Stuttgart, 1. Aufl., 1991.
- [129] T. Mezger. *Das Rheologie-Handbuch*. Curt R. Vincentz Verlag, Hannover, 2000.
- [130] E. Pretsch, J. Seibl, W. Simon, und T. Clerc. *Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden*. Springer-Verlag, Berlin, 1. korr. Nachdr. der 3. Aufl., 1990.
- [131] Autorenkollektiv. *Organikum*. Wiley-VCH, Weinheim, 21. neu bearb. u. erw. Aufl., 2001.
- [132] S. Hauptmann. *Organische Chemie*. VEB Dt. Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 2., durchges. Aufl., 1988.
- [133] S. L. Burkett, A. Press, und S. Mann. *Chem. Mater.*, **9**, 1071–1073 (1997).
- [134] H. C. J. Chou und J. O. Stoffer. *J. Appl. Polym. Sci.*, **72**, 797–825 (1999).
- [135] H. C. J. Chou und J. O. Stoffer. *J. Appl. Polym. Sci.*, **72**, 827–834 (1999).
- [136] J. P. Canselier, H. Delmas, A. M. Wilhelm, und B. Abismaïl. *J. Dispers. Sci. Technol.*, **23**, 333–349 (2002).

